















[SÉ]RIE A, N° 1580.
[N]° D'ORDRE :
790.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Félix MICHAUD,
Agrégé de l'Université, Préparateur à la Sorbonne.

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MÉLANGES.
2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 ~~juin~~ Mai 1916, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY, *Président.*
GUILLET, MATIGNON, } *Examinateurs.*

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS ET Cie, ÉDITEURS,
LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1916







IE A, N° 1580.
D'ORDRE :
790.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Félix MICHAUD,

Agrégé de l'Université, Préparateur à la Sorbonne.

1re THÈSE. — Contribution a l'étude des mélanges.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 21 ~~juin~~ Mai 1916, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY, *Président.*

GUILLET, MATIGNON, *Examinateurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET Cie, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1916

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen	P. APPELL, Professeur	Mécan. analytique et Mécan. céleste.
Doyen honoraire	G. DARBOUX	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
Professeurs	LIPPMANN	Physique.
	BOUTY	Physique.
	BOUSSINESQ	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	Y. DELAGE	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	Gaston BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	KŒNIGS	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie physique.
	GOURSAT	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER	Chimie organique.
	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT	Minéralogie.
	ANDOYER	Astronomie.
	PAINLEVÉ	Mécanique rationnelle.
	HAUG	Géologie.
	HOUSSAY	Zoologie.
	H. LE CHATELIER	Chimie.
	Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
	Mme P. CURIE	Physique générale.
	CAULLERY	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
	G. URBAIN	Chimie.
	Émile BOREL	Théorie des fonctions.
	MARCHIS	Aviation.
	Jean PERRIN	Chimie physique.
	G. PRUVOT	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT	Botanique.
	H. ABRAHAM	Physique.
	CARTAN	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Cl. GUICHARD	Mathématiques générales.
	MOLLIARD	Physiologie végétale.
	N	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N	Histologie.
Professeurs adjoints	PUISEUX	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC	Physique.
	MICHEL	Minéralogie.
	HEROUARD	Zoologie.
	Léon BERTRAND	Géologie.
	Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON	Physique.
	LESPIEAU	Chimie.
	GENTIL	Pétrographie.
	SAGNAC	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire	D. TOMBECK.	

56767 Paris. — Imp. GAUTHIER-VILLARS ET Cie, quai des Grands-Augustins, 55.

A MON VÉNÉRÉ MAITRE

MONSIEUR BOUTY,

PROFESSEUR A LA SORBONNE, MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance
pour ses précieux conseils.



A

MES PARENTS.

A MA FEMME.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION

A

L'ÉTUDE DES MÉLANGES.



PARTIE THÉORIQUE.

CHAPITRE I.

Les parois semi-perméables.

Première généralisation de la notion de paroi semi-perméable. — Les parois semi-perméables rendent de grands services, non pas au point de vue expérimental (les parois semi-perméables qu'on sait réaliser sont encore en bien petit nombre et bien imparfaites), mais au point de vue théorique en raison de la simplification qu'elles introduisent dans les raisonnements.

Nous allons voir, dans le présent Chapitre, qu'on peut tirer, de la notion de paroi semi-perméable, un parti encore plus grand que celui qu'on en a tiré jusqu'ici, et cela en généralisant cette notion.

Montrons d'abord qu'on a le droit de faire intervenir dans les raisonnements des parois laissant passer un composant quelconque d'un système, imperméables à tous les autres composants, même si ces parois sont

expérimentalement irréalisables et que, de plus, on peut supposer que le composant qui traverse la paroi se trouve, avant son introduction dans le système ou après son extraction, sous un état physique quelconque choisi à volonté (solide, liquide ou gazeux).

Imaginons pour cela un système muni d'une paroi laissant passer seulement un des composants, A. Au moyen de cette paroi, et par le jeu d'un piston, nous pouvons faire varier réversiblement la masse du composant A contenue dans le système.

Soient p la pression nécessaire pour maintenir le piston en équilibre, U l'énergie interne totale, c'est-à-dire l'énergie interne de l'ensemble formé par le système et la masse de composant A contenue dans le cylindre où se meut le piston.

Donnons au piston un déplacement réversible infiniment petit et soit dv la variation de volume correspondante. Le travail effectué sera égal à

$$-p\,dv.$$

Si, pendant ce temps, nous ne faisons subir à l'énergie interne totale U aucune autre variation, nous aurons

$$dU = -p\,dv,$$

ou, plus correctement,

$$p = -\frac{\partial U}{\partial v},$$

la dérivée partielle spécifiant que la variation dU est celle qui correspond à la variation de volume dv sans que le système ne reçoive ou ne cède, d'autre part, aucune autre énergie.

En d'autres termes, p peut être défini comme étant égal et de signe contraire à la variation d'énergie correspondant à l'addition ou à la soustraction réversible de la masse de composant A occupant le volume unité à la tem-

pérature du système et sous une pression précisément égale à p.

Si donc la paroi semi-perméable est irréalisable, le calcul n'en conserve pas moins une signification, à condition de donner à p le sens énergétique que nous venons d'énoncer.

On voit, en somme, que la paroi semi-perméable peut n'être considérée que comme une image, un schéma permettant de donner à la quantité p un sens concret. C'est, si l'on veut encore, une machine idéale et simple permettant d'effectuer la variation réversible de la masse d'un composant contenue dans un système.

Rien n'empêche alors de généraliser la notion de paroi semi-perméable et d'imaginer des parois, perméables à un composant quelconque, imperméables aux autres.

On voit aussi qu'on peut choisir à volonté l'état physique sous lequel le composant traverse la paroi semi-perméable. Il pourra seulement arriver que la pression p corresponde, pour l'état choisi, à une instabilité absolue. Il pourra y avoir, par exemple, en équilibre avec le système, à travers la paroi semi-perméable, une vapeur à une pression très supérieure à la pression maxima, ou encore des liquides ou des solides soumis à des pressions négatives supérieures à celles qu'en réalité ils pourraient supporter. Mais cela n'ajoute, en somme, aucune restriction à ce que nous avons dit. Nous sommes seulement prévenus que les pressions p que nous introduisons dans nos calculs ne correspondent pas forcément à des états stables et qu'à partir de certaines valeurs de p les opérations ne sont plus que fictives et théoriques.

Deuxième généralisation de la notion de paroi semi-perméable. — Une paroi semi-perméable ordinaire permet de faire varier réversiblement la masse d'un composant A contenue dans un système, mais elle oblige à faire varier

simultanément l'entropie du système. Le composant A est, en effet, introduit ou soustrait à la température du système; il porte donc avec lui une certaine quantité d'entropie. Il résulte de là que l'opération, qui semble simple, est, en réalité, complexe. Ce qui la complique encore, c'est que la quantité d'entropie portée par le composant dépend essentiellement de l'état physique sous lequel se trouve le composant avant qu'on l'introduise ou après qu'on l'a extrait; elle n'est pas la même, par exemple, si le composant est à l'état liquide ou à l'état de vapeur. Il en résulte que la pression d'équilibre, que nous avons appelée précédemment p, dépend, elle aussi, de l'état physique du composant.

On est ainsi amené à chercher si l'on ne pourrait pas trouver une fonction qui ne dépendrait, elle, que de la nature du composant et qui mesurerait la variation d'énergie correspondant à la variation de la masse du composant A contenue dans le système sans qu'il en résulte, en même temps, une variation d'entropie du système. Gibbs a eu le génie de trouver cette fonction : elle n'est autre que le potentiel chimique du composant. Dans le cas où le système est considéré comme ne contenant qu'un seul constituant, c'est le potentiel thermodynamique du système.

Nous verrons plus loin que ces fonctions sont susceptibles d'une interprétation concrète très simple, et qu'elles ne sont autres que les pressions p d'équilibre lorsqu'on utilise des parois perméables à la matière, totalement imperméables à l'entropie.

Montrons d'abord comment l'on peut arriver à la notion de parois perméables à la matière, partiellement imperméables à l'entropie.

Paroi perméable a la matière, partiellement imperméable a l'entropie. — Concevons, au lieu d'une paroi

semi-perméable ordinaire, un ensemble formé de deux parois l'une et l'autre imperméables à la chaleur et, entre ces parois, des opérateurs, munis d'une machine thermique, qui effectuent les trois opérations suivantes :

1° Par des fenêtres percées à travers la paroi qui se trouve du côté du système, ils extrayent réversiblement de la matière du système.

Si l'on veut se faire une idée simple de cette première opération, on peut, par exemple, imaginer que le système est constitué par de la matière à l'état solide concassée en petits morceaux et maintenue à une pression constante P. Si l'on suppose, en outre, qu'on a fait le vide entre les parois, le travail correspondant à l'extraction d'un volume V de matière est alors égal à $-$ PV.

2° Les opérateurs, en faisant fonctionner leur machine thermique réversible à la manière d'une machine frigorifique, pompent l'entropie de la matière extraite de manière à abaisser la température de cette matière jusqu'à une certaine valeur T_0 et refoulent cette entropie dans le système.

Pour montrer qu'une machine thermique réversible décrivant un cycle fermé peut effectuer une telle opération, imaginons un gaz primitivement à la température T du système. Mettons ce gaz en contact thermique avec la matière extraite qui est primitivement, elle aussi, à la température T et faisons-le détendre réversiblement. La matière extraite, ayant une capacité calorifique limitée, ne suffira pas à maintenir la température constante et cette première transformation sera accompagnée d'un refroidissement. Prolongeons la détente jusqu'à ce que la température commune du gaz et de la matière extraite s'abaisse jusqu'à T_0. A ce moment isolons thermiquement le gaz et comprimons-le adiabatiquement de façon à ramener sa température à la valeur T. Il n'est pas revenu à l'état initial. En effet, pendant la première transformation (détente), le gaz a reçu de l'entropie de la matière enlevée; pendant la deuxième transformation (compression adiabatique), son entropie est restée constante; il se trouve donc avoir, en somme, un excédent d'entropie. Pour lui enlever cet

excédent, il suffira de le comprimer réversiblement en le maintenant en contact thermique avec le système. Si le système est maintenu à température constante, le gaz est revenu à l'état initial et le cycle est fermé. Si le système n'est pas maintenu à température constante, pendant cette dernière opération la température du système et du gaz est devenue T′ supérieure à T. Le cycle n'est pas encore fermé, mais il suffit, pour y arriver, de l'isoler à nouveau et de lui faire subir une détente adiabatique qui le ramènera à la température T.

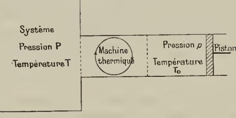


Fig. 1.

On voit qu'en définitive, moyennant la dépense d'un certain travail, nous avons enlevé à la matière extraite l'entropie qu'il faut lui enlever pour abaisser réversiblement sa température de T à T_0 et nous avons refoulé cette entropie dans le système.

3° Les opérateurs expulsent réversiblement la matière froide à travers la seconde paroi.

Pour effectuer cette dernière opération, il faut nécessairement commencer par donner à la matière extraite une pression égale à celle qui règne au delà de la seconde paroi. Cette variation de pression, effectuée à la température constante T_0, s'accompagnera, en général, d'une variation d'entropie, toujours très petite, d'ailleurs, dans le cas d'un corps solide. Si nous voulons en tenir compte il nous suffira, au moyen de notre machine thermique fonctionnant entre les températures T et T_0, de restituer cette entropie au système ou de la lui emprunter réversiblement. Le travail correspondant s'ajoutera algébriquement au travail nécessité par la deuxième opération.

On pourrait encore, pour plus de simplicité, supposer que, pendant le refroidissement de la matière extraite, on agit en

même temps mécaniquement sur cette matière de façon à lui donner une pression égale à celle qui règne au delà de la seconde paroi.

Il y a eu, en résumé, trois opérations successives :

1° Extraction réversible de la matière chaude;
2° Refroidissement réversible de cette matière;
3° Expulsion réversible de la matière froide.

A chacune de ces opérations correspond une certaine quantité d'énergie mécanique fournie ou recueillie par les opérateurs. Si la somme algébrique de ces trois quantités d'énergie n'était pas nulle, les opérateurs auraient, en définitive, fourni ou recueilli du travail. Il n'y aurait pas analogie complète avec une paroi semi-perméable qui, elle, n'intervient que par sa présence et ne fournit ni n'emmagasine aucune énergie.

Mais remarquons que, des trois travaux précités, nous sommes libres de modifier le dernier à notre guise. Nous pouvons, en effet, exercer, au moyen d'un piston, sur la matière froide rejetée, une pression, positive ou négative, p, telle que le travail correspondant à l'expulsion réversible de la matière froide soit juste égal et de signe contraire à la somme des deux autres. Les opérateurs n'auront plus alors ni à fournir ni à emmagasiner du travail. Leur rôle se bornera à diriger les opérations sans, en définitive, fournir ni recueillir de l'énergie.

La pression d'équilibre p mesurera la variation d'énergie correspondant à l'addition ou à la soustraction réversible de la masse de matière occupant le volume unité à la température T_0 et sous la pression p.

On a donc réalisé une paroi qui laisse passer la matière, mais qui arrête toute l'entropie qu'il faut surajouter à cette matière pour la faire passer de la température T_0 sous la pression p à la température T sous la pression P du système.

Ce qu'il y a d'intéressant dans la conception précé-

dente, c'est qu'elle ne fait intervenir, en somme, aucune hypothèse. C'est M. Bouty qui m'a donné l'idée de cet intermédiaire logique entre la notion de paroi semi-perméable ordinaire et la notion de paroi complètement imperméable à l'entropie à laquelle nous arriverons tout à l'heure.

Reprenons, auparavant, notre paroi perméable à la matière, partiellement imperméable à l'entropie et demandons-nous ce qui arrive si la température T_0 est prise égale au zéro absolu [1].

Pour que le raisonnement ne soit plus valable dans ce cas limite, il faudrait, avec la conception élargie que nous avons adoptée de la paroi semi-perméable, que la pression p devînt infinie. Peu importe, en effet, qu'une machine thermique réversible soit ou non réalisable lorsque la source froide est au zéro absolu. Il suffit, pour qu'on ait le droit de concevoir une telle machine et qu'on puisse s'en servir dans un raisonnement, que le travail qu'elle effectue reste fini.

Nous allons voir que ce travail est bien fini et qu'il mesure, tout au moins dans le cas d'un corps solide peu dilatable, le potentiel thermodynamique du corps.

Nous supposerons toujours d'ailleurs que les parois qui

---

[1] On peut donner plusieurs définitions du zéro absolu. Nous adopterons la définition thermodynamique :

Le zéro absolu est une température telle qu'une machine thermique réversible fonctionnant entre une source froide à cette température et une source chaude à une température quelconque transforme *intégralement* en énergie mécanique l'énergie calorifique cédée par la source chaude.

Il est probable qu'expérimentalement on ne pourra jamais atteindre *exactement* le zéro absolu pas plus qu'on ne pourra jamais réaliser un vide *parfait*. Mais les derniers résultats obtenus au Laboratoire de Leyde montrent qu'on a pu déjà s'approcher très près de cette température idéale. On peut la considérer comme accessible expérimentalement à un haut degré d'approximation. C'est suffisant pour qu'on puisse sans hésiter parler du zéro absolu et profiter des simplifications que cette notion introduit dans les raisonnements et dans les calculs.

laissent passer la matière au zéro absolu la laissent passer à l'état solide. Il est très probable, en fait, que l'état solide est le seul possible au zéro absolu.

Interprétation concrète des potentiels thermodynamiques. — 1. Considérons un système homogène enfermé dans une enceinte perméable à la chaleur et maintenu à une température absolue constante T. Un piston P permet de faire varier réversiblement le volume du système. Une paroi perméable à la matière, partiellement imperméable à l'entropie, laisse passer dans un cylindre adjacent à parois imperméables à la chaleur, la matière à l'état solide et au zéro absolu.

Nous savons que, pour maintenir cette matière en équilibre de telle sorte qu'elle ne rentre pas dans le système ou n'en sorte pas, il est nécessaire d'exercer sur elle, au moyen d'un piston, une certaine pression bien déterminée, positive ou négative, que nous appelons p.

Poussons le piston P de manière à lui faire balayer un volume V correspondant à l'unité de masse et, pendant ce temps, déplaçons le piston p et refroidissons de manière à maintenir constants les facteurs d'équilibre P, T et p du système. L'énergie contenue dans la partie inaltérée du système n'a pas changé. Toute l'énergie disparue d'un côté doit donc se retrouver de l'autre.

D'une part, il a disparu :

1° L'énergie mécanique PV fournie par le piston P;

2° L'énergie U, en désignant par U l'énergie interne par unité de masse.

D'autre part, le système étant maintenu à température constante, toute l'entropie arrêtée par la paroi semi-perméable a été cédée au milieu extérieur à la température T; nous avons donc recueilli l'énergie calorifique $T(S - S_0)$, en désignant par S l'entropie du système par unité de

masse sous la pression P, à la température T et par S_0 ce que devient cette entropie au zéro absolu et sous la pression p.

Nous avons reçu, en outre, l'énergie U_0 que l'unité de masse au zéro absolu a apportée avec elle et enfin le travail mécanique pV_0 effectué par le piston p ($V_0 =$ volume spécifique à l'état solide au zéro absolu sous la pression p).

On a donc

$$U + PV = T(S - S_0) + U_0 + pV_0,$$

d'où

$$U + PV - T(S - S_0) = U_0 + pV_0.$$

La fonction $U_0 + pV_0$ prend alors une signification qui saute aux yeux : elle est égale au potentiel thermodynamique augmenté de la quantité TS_0. On voit donc que, si la température reste constante, les variations de

$$U_0 + pV_0$$

seront égales aux variations du potentiel thermodynamique.

Mais je dis qu'on peut aller plus loin et que $U_0 + pV_0$ est *égal* au potentiel thermodynamique, c'est-à-dire que S_0 est nul.

Pour le montrer, il est nécessaire d'introduire le nouveau principe de Thermodynamique de Nernst.

D'après Planck [1], le principe de Nernst peut s'exprimer de la façon suivante :

Au zéro de la température absolue, l'entropie de tout corps chimiquement homogène, solide ou liquide, possède la valeur zéro.

Ainsi donc, si l'on admet la généralité du principe de Nernst, S_0 est nul, tout au moins pour les corps non gazeux et chimiquement homogènes.

---

[1] Planck, *Thermodynamique* (trad. Chevassus), p. 270.

Il vient alors

$$U_0 + pV_0 = U + PV - TS;$$

$U_0 + pV_0$ est donc bien égal au potentiel thermodynamique.

On pourrait être tenté d'écrire que U_0 aussi est nul, mais cela est beaucoup plus douteux. On sait, en effet, que, d'après les théories modernes, l'énergie serait douée d'inertie et serait seule douée d'inertie, la matière n'en ayant aucune. Il en résulte que la quantité d'énergie calorifique contenue dans un corps ne serait qu'une fraction infime de son énergie totale et que, par conséquent, U_0 serait loin d'être nul.

Cette quantité U_0 ne gêne d'ailleurs pas puisque le potentiel thermodynamique est une fonction qui n'est définie qu'à une constante près. On peut donc dire que la pression p mesure le potentiel thermodynamique du système.

On voit, de plus, que la paroi semi-perméable que nous avions supposée *partiellement* imperméable à l'entropie peut être considérée comme *totalement* imperméable à l'entropie. La conception théorique de cette paroi s'en trouve simplifiée.

Si maintenant, au lieu d'une seule paroi, perméable à la matière, imperméable à l'entropie, nous en imaginons plusieurs, toutes imperméables à l'entropie mais perméables, chacune seulement à un composant du système, nous obtiendrons, par un raisonnement analogue au précédent,

$$U + PV = TS + U_{01} + p_1 V_{01} + U_{02} + p_2 V_{02} + \ldots,$$

relation qui montre que les quantités $U_{01} + p_1 V_{01}, \ldots,$ correspondant à chaque composant, ne sont autre chose que les potentiels chimiques de chaque constituant dans le sens de Gibbs.

Le potentiel chimique d'un composant d'un système (potentiel thermodynamique dans le cas où le système est considéré comme formé d'un seul constituant) apparaît donc, à un coefficient constant près (égal au volume spécifique du composant au zéro absolu), comme la pression nécessaire pour maintenir en équilibre le constituant considéré à travers une paroi perméable à ce constituant, imperméable aux autres et à l'entropie.

On voit qu'on peut rapprocher le potentiel chimique d'un composant d'une pression osmotique. C'est la pression osmotique qui se produirait si la paroi semi-perméable était, en outre, imperméable à l'entropie.

On comprend aussi, comme nous l'avons déjà fait pressentir plus haut, pourquoi la notion de potentiel chimique est, théoriquement, plus simple et plus générale que celle de pression osmotique.

Lorsque, au moyen d'une paroi semi-perméable ordinaire, on fournit réversiblement une certaine masse d'un composant donné à un système, cette masse est introduite pleine de son entropie. On fait donc varier en même temps l'entropie du système. De plus, l'entropie ainsi introduite dépend de l'état physique du composant; elle n'est pas la même, par exemple, si le composant est introduit à l'état liquide ou à l'état de vapeur. En somme, tout se passe comme si, au lieu d'un composant unique, on introduisait simultanément deux composants : 1° la matière; 2° l'entropie qu'elle contient. Une paroi imperméable à l'entropie permet, au contraire, de n'en introduire qu'un seul. La pression pseudo-osmotique correspondante ne dépend plus alors que de la nature du composant introduit. On est en possession d'une machine simple permettant de faire varier réversiblement la masse d'un composant déterminé du système sans que l'énergie interne soit soumise simultanément à aucune autre cause de variation.

2. Cette façon d'envisager les choses conduit à plusieurs conséquences intéressantes.

On en déduit d'abord très simplement la valeur du travail nécessaire pour amener au zéro absolu, au moyen d'une machine frigorifique réversible, un corps placé dans un milieu à température et à pression constantes.

Considérons, en effet, un corps en relation avec un milieu dont la pression et la température demeurent constantes et muni d'une paroi perméable à la matière, imperméable à l'entropie.

Nous pouvons, la température et la pression restant constantes, faire sortir, à travers la paroi, une certaine masse de matière. Cette matière, qui occupait le volume V, n'occupe plus maintenant qu'un volume V_0, d'où un travail $P(V - V_0)$ cédé par le milieu extérieur. De plus, la matière sort complètement vidée de son entropie; c'est donc une énergie TS fournie de ce fait au milieu extérieur. Mais au point de vue du travail que nous avons dû effectivement fournir, ni l'énergie $P(V - V_0)$, ni l'énergie TS ne doivent entrer en ligne de compte, puisque c'est le milieu extérieur qui s'est chargé de les fournir ou de les absorber automatiquement. La seule énergie que nous devions considérer est celle correspondant à la pression exercée sur le piston placé derrière la paroi semi-perméable, énergie qui est égale à $(p - P)V_0$.

Ainsi donc : si l'on considère un corps placé dans un milieu à température et à pression constantes, le travail qu'il faut fournir pour amener ce corps au zéro absolu en laissant la pression constante est égal à

$$(p - P)V_0 = U - U_0 + P(V - V_0) - TS.$$

On peut retrouver ce résultat de la façon suivante sans faire usage de paroi imperméable à l'entropie.

Refroidissons un corps au moyen d'une machine frigorifique réversible fonctionnant entre le milieu extérieur

(source chaude) et le corps (source froide). Faisons le décompte des énergies lorsque nous avons ainsi amené le corps au zéro absolu. Dans le premier état, l'énergie interne du corps est U; après refroidissement, elle n'est plus que U_0. En outre :

1° L'entropie totale S du corps a été cédée au milieu extérieur à une température absolue constante T, d'où, par conséquent, une énergie cédée TS;

2° Le volume a passé de V à V_0 sous la pression constante P, d'où une énergie fournie $P(V - V_0)$.

Soit X le travail absorbé par la machine frigorifique. Écrivons que l'énergie initiale, augmentée de l'énergie fournie, diminuée de l'énergie cédée, est égale à l'énergie finale. On aura

$$U + P(V - V_0) - TS + X = U_0.$$

On retrouve donc bien l'expression trouvée précédemment. X est seulement de signe contraire à $(p - P)V_0$ parce que, dans notre dernier raisonnement, nous avons compté positivement l'énergie fournie à la machine thermique, tandis qu'au contraire nous avions pris p positif dans le cas où le corps cède de l'énergie. Cela montre simplement qu'en général la pression p est négative.

En somme, si l'on remarque que $U_0 + PV_0$ est la valeur du potentiel thermodynamique au zéro absolu et sous la pression P, on voit que le travail nécessaire pour amener un corps au zéro absolu, en laissant le milieu maintenir la pression constante, est égal à la différence des valeurs du potentiel thermodynamique à la température du milieu ambiant et au zéro absolu, mais sous la même pression P.

Si l'on refroidissait en maintenant le volume constant, on aurait

$$X = -[U - U_0 - TS],$$

c'est-à-dire que X serait cette fois égal à la différence des

valeurs du *potentiel thermodynamique à volume constant* à la température du milieu et au zéro absolu [1].

Il semblerait qu'on arrive ainsi à une deuxième interprétation concrète des potentiels thermodynamiques; mais, au fond, c'est toujours la même. Une paroi perméable à la matière, imperméable à l'entropie, constitue la plus simple et la plus parfaite des machines frigorifiques réversibles. Il n'y a alors rien d'étonnant à ce que la pression pseudo-osmotique p correspondante se trouve reliée d'une façon simple au travail qu'il faut fournir à une machine frigorifique réversible pour refroidir la matière jusqu'au zéro absolu.

3. Nous allons maintenant retrouver les propriétés du potentiel thermodynamique relatives aux conditions d'équilibre.

Considérons deux états différents d'un même corps. Par exemple, les deux formes cristallographiques d'un corps dimorphe. Plaçons ces deux états en contact en les séparant toutefois par une paroi perméable à la matière, imperméable à l'entropie.

Après ce qui a été dit précédemment, on comprend tout de suite que l'inégalité des valeurs des potentiels thermodynamiques correspondant aux deux états tendra à provoquer un mouvement de matière à travers la paroi. L'état ayant le potentiel thermodynamique le plus grand cédant de la matière à l'autre.

Mais lorsque, sans fournir aucun travail, on offre ainsi à deux états la possibilité de s'accroître spontanément aux dépens l'un de l'autre, c'est, par définition même de la stabilité, le plus stable qui tend à s'accroître.

---

[1] Dans la très grande majorité des cas, le terme $P(V-V_0)$ est négligeable devant les deux autres. C'est pourquoi on peut le plus souvent réduire le potentiel thermodynamique total au potentiel thermodynamique à volume constant, et la dernière expression que nous donnons de X est, en pratique, la plus utile.

On voit donc, en définitive, qu'un corps est dans un état d'autant plus stable que son potentiel thermodynamique est plus petit.

Démontrons maintenant que, lorsque deux phases en présence sont en équilibre, le potentiel de chaque constituant est le même dans les deux phases.

En effet, au moyen d'une paroi perméable au composant considéré, imperméable à l'entropie, introduisons une certaine masse de ce composant dans l'une des phases.

Au moyen d'une autre paroi semi-perméable, identique à la précédente, extrayons la même masse du même composant de l'autre phase. L'équilibre se rétablissant de lui-même entre les deux phases, on voit que le système, en définitive, n'a pas changé. Si donc les pressions sur les pistons n'étaient pas égales, on pourrait fournir au système ou en recueillir, indéfiniment, de l'énergie.

4. Je ferai une dernière remarque relative à la nature des facteurs potentiels.

On sait que l'Énergétique divise les facteurs de l'énergie en deux classes : les facteurs d'équilibre et les déplacements généralisés [1]. A ces deux classes correspondent des propriétés distinctes.

Les facteurs d'équilibre (pression, température, potentiel électrique, etc.) règlent le sens des transformations. Ils sont tels que si deux systèmes, pour lesquels les facteurs d'équilibre ont même valeur, sont mis en relation, l'équilibre n'est pas troublé.

---

[1] La considération des *facteurs de l'énergie* est due à Rankine. Ostwald, Helm et beaucoup d'autres ont repris et développé la même idée.

Ce que nous appelons avec M. Le Chatelier *facteurs d'équilibre*, ce sont les *facteurs d'intensité* d'Ostwald et les *facteurs d'action* de M. J. Perrin.

Les *déplacements généralisés* ont encore été appelés *facteurs de capacité* par Ostwald et *facteurs d'intensité* par Helm.

Les déplacements généralisés ont une propriété différente qui ne semble pas avoir été mise en évidence jusqu'ici. Ils sont tels que si deux systèmes, en équilibre ou non, sont mis en relation, la variation du déplacement généralisé de l'un est égale et de signe contraire à la variation correspondante du déplacement généralisé de l'autre. Exemples : conservation du volume total de deux systèmes en relation, conservation de l'entropie (en excluant le cas des phénomènes irréversibles), conservation de la quantité d'électricité.

Cela posé, on voit immédiatement que le potentiel thermodynamique est un facteur d'équilibre et que la masse est le déplacement généralisé correspondant. Cette remarque rapproche le principe de la conservation de la masse du principe de Carnot et non pas du principe de la conservation de l'énergie comme on le croit généralement.

Paroi perméable a l'entropie, imperméable a la matière. — On peut faire varier réversiblement l'entropie d'un système sans faire varier sa masse ni sa composition. Une paroi perméable à l'entropie, imperméable à la matière, permet de schématiser simplement cette opération. Une telle paroi est, d'ailleurs, essentiellement facile à réaliser. Il suffit, en principe, d'une plaque étanche et conductrice de la chaleur.

Plaçons derrière cette paroi un cylindre à parois parfaitement réfléchissantes dans lequel se meut, sans frottement, un piston également parfaitement réfléchissant. Ce piston supporte la pression P_0 de radiation.

Il est facile de passer de la pression P_0 à la température absolue T. Si, en effet, le piston recule, par exemple d'un volume V, la température restant constante, il sort du système une quantité S d'entropie et l'application des principes de la thermodynamique conduit alors immé-

diatement à la relation analogue à l'équation de Clapeyron [1] :

$$V\,dP_0 = S\,dT$$

On voit, en définitive, que, comme nous l'avons déjà dit plus haut, l'entropie peut être considérée comme un composant supplémentaire. Cette remarque nous permettra, par la suite, des généralisations faciles.

---

[1] La relation en question, qui d'ailleurs n'est pas nouvelle, se démontre comme l'équation de Clapeyron. On peut, par exemple, employer la méthode des cycles ou encore écrire que les différentielles de l'énergie interne et de l'entropie sont des différentielles exactes.

Voici une démonstration plus originale :

Prenons comme variables indépendantes l'entropie s du système et le volume v du cylindre.

La différentielle dU de l'énergie interne du système sera

$$dU = T\,ds - P_0\,dv,$$

et l'on aura en outre la condition d'intégrabilité

$$\frac{\partial T}{\partial v} = -\frac{\partial P}{\partial s}.$$

Mais P_0 et T sont fonction l'un de l'autre; on peut donc écrire

$$\frac{\partial T}{\partial v} = -\frac{dP_0}{dT}\frac{\partial T}{\partial s}.$$

Donnons à s et à v des variations V et S telles que la température reste constante. On aura

$$0 = \frac{\partial T}{\partial v}\,V + \frac{\partial T}{\partial s}\,S,$$

d'où

$$V\,dP_0 = S\,dT,$$

qui est la relation à démontrer.

On peut dire encore plus rapidement que P_0 et T étant fonction l'un de l'autre, la surface représentative de la fonction U de v et de s est une surface développable. On sait que, dans ce cas, si l'on se déplace suivant une génératrice, P_0 et T restent constants et les variations S et V des deux variables sont reliées par l'équation différentielle des lignes asymptotiques

$$V\,dP_0 - S\,dT = 0.$$

CHAPITRE II.

Procédé d'application rapide des principes de la thermodynamique à l'étude des mélanges.

Considérons un système contenant un nombre quelconque de composants indépendants enfermé dans une enceinte complètement imperméable, même à la chaleur. Adaptons à ce système des cylindres munis de pistons en nombre quelconque n et communiquant avec le système à travers des parois semi-perméables ordinaires ou telles que celles que nous avons précédemment imaginées.

Soient P_1, P_2, P_3, ..., P_n les pressions d'équilibre exercées sur les pistons. Supposons qu'on puisse déplacer simultanément un certain nombre de pistons, par exemple les p premiers, de manière à faire subir au système une transformation réversible laissant constantes toutes les pressions.

Soient alors V_1, V_2, ..., V_p les volumes balayés par les pistons. Je dis qu'on a entre les pressions P_1, P_2, ..., P_p l'équation différentielle

$$V_1 dP_1 + V_2 dP_2 + \ldots + V_p dP_p = 0,$$

où les volumes V_1, V_2, ..., V_p sont pris positivement ou négativement suivant qu'on avance vers le système ou, au contraire, qu'on recule vers l'extérieur les pistons correspondants.

Nous allons donner trois démonstrations différentes de ce théorème.

Première démonstration. — Soit U l'énergie interne de l'ensemble formé par le système et le contenu des cylindres extérieurs.

Effectuons une première transformation laissant constantes toutes les pressions. Nous passons ainsi d'un

état (1) à un autre état (2). La variation correspondante de l'énergie U sera égale à la somme algébrique des travaux effectués par les pistons

$$\Delta U = P_1 V_1 + P_2 V_2 + \ldots + P_p V_p.$$

Remarquons que les n pressions $P_1, P_2, \ldots, P_n$ sont fonction chacune des positions des n pistons. Si donc nous donnons maintenant à un nombre quelconque de pistons des déplacements volumiques infiniment petits $dV_1, dV_2, \ldots, dV_n$ non plus tels que les pressions soient constantes mais *quelconques*, il en résultera des variations infiniment petites des pressions qui deviendront

$$P_1 + dP_1, \quad P_2 + dP_2, \quad \ldots, \quad P_n + dP_n.$$

A cette dernière transformation correspondra une variation d'énergie infiniment petite, égale, en négligeant les infiniment petits du second ordre, à

$$dU = P_1 dV_1 + P_2 dV_2 + \ldots + P_n dV_n.$$

Nous passons par cette deuxième transformation de l'état (2) à un état (3) infiniment voisin. Mais nous pouvons aboutir à cet état (3) d'une autre manière en commençant par modifier les pressions des mêmes valeurs dP_1, $dP_2, \ldots, dP_n$ et effectuant ensuite une transformation finie laissant les pressions constantes.

Appelons $V'_1, V'_2, \ldots, V'_p$ les déplacements volumiques correspondant à la transformation finie, dV'_1, $dV'_2, \ldots, dV'_n$ ceux correspondant à la transformation infiniment petite, nous aurons, pour la variation d'énergie correspondant à la transformation infiniment petite,

$$d'U = P_1 dV'_1 + P_2 dV'_2 + \ldots + P_n dV'_n$$

et pour celle correspondant à la transformation finie

$$\Delta' U = (P_1 + dP_1) V'_1 + (P_2 + dP_2) V'_2 + \ldots + (P_p + dP_p) V'_p.$$

Mais le principe de la conservation de l'énergie exige qu'on ait

$$\Delta U + dU = \Delta' U + d' U,$$

c'est-à-dire

$$P_1 V_1 + \ldots + P_p V_p + P_1 dV_1 + \ldots + P_n dV_n$$
$$= (P_1 + dP_1)V'_1 + \ldots + (P_p + dP_p)V'_p + P_1 dV'_1 + \ldots + P_n dV'_n.$$

D'autre part, puisque le cycle est fermé, on a

$$V_1 + dV_1 = V'_1 + dV'_1,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$V_n + dV_n = V'_n + dV'_n.$$

On a donc en définitive

$$V'_1 dP_1 + V'_2 dP_2 + \ldots + V'_p dP_p = 0$$

ou encore, aux infiniment petits du deuxième ordre près,

$$V_1 dP_1 + V_2 dP_2 + \ldots + V_p dP_p = 0.$$

Deuxième démonstration. — Soit encore U l'énergie totale de l'ensemble formé par le système et le contenu des cylindres extérieurs. U est fonction des déplacements volumiques $v_1, v_2, \ldots, v_n$ des n pistons; d'autre part, les pressions sont les dérivées partielles de l'énergie U par rapport aux déplacements volumiques. On a donc

$$dU = P_1 dv_1 + P_2 dv_2 + \ldots + P_n dv_n.$$

Faisons subir à la fonction U une transformation d'Ampère portant sur toutes les variables $v_1, v_2, \ldots, v_n$. Cela revient à retrancher de la différentielle dU les différentielles des produits $P_1 v_1$, $P_2 v_2$, ... Nous aurons

$$d(U - P_1 v_1 - P_2 v_2 - \ldots - P_n v_n)$$
$$= -v_1 dP_1 - v_2 dP_2 - \ldots - v_n dP_n.$$

Donnons, dans cette formule, aux variables $v_1, v_2, \ldots, v_n$ les valeurs $V_1, V_2, \ldots, V_p$ (ou zéro lorsque les déplacements sont nuls) qui correspondent à une transforma-

tion laissant constantes les pressions, nous aurons

$$d(U - P_1 V_1 - P_2 V_2 - \ldots - P_p V_p)$$
$$= - V_1 dP_1 - V_2 dP_2 - \ldots - V_p dP_p.$$

Mais, pendant la transformation, la variation de l'énergie totale est égale à la somme algébrique des travaux effectués par les pistons

$$\Delta U = P_1 V_1 + P_2 V_2 + \ldots + P_p V_p.$$

On a donc

$$d(U - P_1 V_1 - \ldots - P_p V_p) = d(U - \Delta U) = 0$$

et

$$V_1 dP_1 + V_2 dP_2 + \ldots + V_p dP_p = 0.$$

Troisième démonstration. — Conservons les mêmes notations que précédemment. Nous avons, puisque P_1, P_2, ..., P_n restent constants quand les déplacements volumiques sont égaux à V_1, V_2, ..., V_n,

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta P_1 = \dfrac{dP_1}{dv_1} V_1 + \dfrac{dP_1}{dv_2} V_2 + \ldots + \dfrac{dP_1}{dv_n} V_n = 0, \\ \Delta P_2 = \dfrac{dP_2}{dv_1} V_1 + \dfrac{dP_2}{dv_2} V_2 + \ldots + \dfrac{dP_2}{dv_n} V_n = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \Delta P_n = \dfrac{dP_n}{dv_1} V_1 + \dfrac{dP_n}{dv_2} V_2 + \ldots + \dfrac{dP_n}{dv_n} V_n = 0. \end{array} \right.$$

Mais dU est une différentielle exacte. On a donc

$$\frac{dP_1}{dv_2} = \frac{dP_2}{dv_1}, \quad \ldots$$

On peut donc écrire les relations précédentes

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{dP_1}{dv_1} V_1 + \dfrac{dP_2}{dv_1} V_2 + \ldots + \dfrac{dP_n}{dv_1} V_n = 0, \\ \dfrac{dP_1}{dv_2} V_1 + \dfrac{dP_2}{dv_2} V_2 + \ldots + \dfrac{dP_n}{dv_2} V_n = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \dfrac{dP_1}{dv_n} V_1 + \dfrac{dP_2}{dv_n} V_2 + \ldots + \dfrac{dP_n}{dv_n} V_n = 0 \end{array} \right.$$

Multiplions par dv_1, dv_2, ..., dv_n et ajoutons. Nous obtenons

$$dP_1.V_1 + dP_2.V_2 + \ldots + dP_n.V_n = 0.$$

Cette dernière démonstration, outre sa brièveté, a l'avantage d'établir, en même temps que la dernière relation, les relations (2) qui sont utilisables telles quelles. M. S.-A. Shorter a démontré récemment [1] une relation analogue à l'une des relations (2).

Pour comprendre l'intérêt du théorème qui fait l'objet de ce Chapitre, remarquons qu'il n'implique aucune hypothèse sur la nature des parois semi-perméables utilisées. Ces parois pourraient être, ou non, perméables à l'entropie; elles pourraient être, ou non, perméables à un nombre quelconque de composants. En particulier, l'une d'elles pourra être perméable à tous les composants du système et à l'entropie. Cela veut dire que, tout au moins dans le cas d'un système homogène, on pourra la supprimer. La pression sur le piston correspondant sera alors la pression P du système.

En fait, dans la très grande majorité des cas, nous supposerons le système muni :

1° D'un cylindre communiquant directement avec le système. La pression sur le piston correspondant est P;

2° D'un cylindre dans lequel se trouve de l'énergie rayonnante en équilibre avec le système. La pression sur le piston correspondant est la pression de radiation P_0;

3° D'autant de cylindres qu'il y a de constituants indépendants dans le système. Chaque cylindre est relié au système par une paroi, perméable seulement à l'un de ces constituants et à l'entropie.

Montrons qu'alors on peut donner aux $n+2$ pistons

---

(1) S.-A. Shorter, *Phil. Mag.*, t. XXVII, p. 942.

ainsi imaginés des déplacements tels que toutes les pressions restent constantes.

Pour cela, déplaçons, par exemple, le piston sur lequel s'exerce la pression P de manière à faire pénétrer un certain volume de matière dans le système.

Pour que les facteurs d'équilibre restent constants, il suffira de déplacer simultanément :

1° Le piston supportant la pression de radiation de manière à maintenir constante la température du système;

2° Les pistons correspondant aux divers composants de quantités telles que la matière que nous avons fait pénétrer dans le système se retrouve intégralement dans les divers cylindres.

En somme, le système n'aura pas changé, tout se passant comme si la matière introduite traversait seulement le système et en ressortait décomposée en ses divers constituants.

On pourra ainsi écrire, de suite et sans calculs, une équation différentielle entre la pression totale P, la température absolue T [1] et les diverses pressions osmotiques correspondant à chaque constituant.

On entrevoit déjà quelle simplification énorme notre méthode va apporter à l'étude thermodynamique des mélanges.

Si nous voulions montrer toute la fécondité du procédé, c'est un traité complet de thermodynamique qu'il nous faudrait écrire. Nous nous limiterons aux conséquences les plus remarquables par leur nouveauté ou leur importance.

---

[1] Nous avons vu, en effet, page 17, qu'on passe aisément de la différentielle dP_0 à la différentielle dT.

CHAPITRE III.

Équation de Clapeyron généralisée.

1. Munissons un système quelconque de deux parois, perméables l'une et l'autre à l'entropie et à un même composant 1. Mais, tandis que l'une de ces parois laissera passer le composant 1 sous un certain état physique (par exemple l'état liquide), l'autre laissera passer le composant 1 sous un autre état (par exemple l'état gazeux).

Une troisième paroi, perméable seulement à l'entropie, permettra, par le jeu d'un piston supportant la pression de radiation, de maintenir constante la température du système.

Il est bien clair que, dans ces conditions, si nous extrayons, par une des parois, une masse de composant 1 juste égale à celle que nous introduisons par l'autre, les facteurs d'équilibre du système ne changeront pas, le composant 1 n'ayant fait, en somme, que traverser le système sans le modifier. Le théorème du précédent Chapitre est donc applicable. Il nous conduit immédiatement à la relation

$$V_1 dP_1 = V'_1 dP'_1 + V_0 dP_0.$$

Dans cette équation

P_1 et P'_1 désignent les pressions du composant 1 à l'état gazeux (P_1) et liquide (P'_1) en équilibre derrière chacune des parois;

P_0 est la pression de radiation correspondant à la température absolue T du système;

V_1 et V'_1 sont les volumes spécifiques du composant, à l'état gazeux sous la pression P_1 et à l'état liquide sous la pression P'_1;

V_0 enfin est le volume occupé dans le vide à la tempé-

rature T par de l'énergie rayonnante en quantité égale à la chaleur de vaporisation L_1 du liquide.

Posons

$$\frac{L_1}{T} = S_1.$$

Nous aurons, d'après la relation de la page 17,

$$S_1\, dT = V_0\, dP_0$$

et nous pourrons écrire

$$V_1\, dP_1 = V'_1\, dP'_1 + S_1\, dT.$$

Convenons d'appeler, pour abréger, *pression gazeuse* P_1, *pression liquide* P'_1, *pression solide* P''_1 d'un composant 1, la pression d'équilibre exercée sur des pistons placés derrière des parois perméables à l'entropie et au composant 1 soit à l'état gazeux (P_1), soit à l'état liquide (P'_1), soit à l'état solide (P''_1).

On voit alors que la relation que nous venons de démontrer permet de passer facilement de l'une à une autre de ces pressions.

2. Notre relation en contient, d'ailleurs, dans sa généralité, un grand nombre d'autres.

C'est d'abord l'équation de Clapeyron.

Il suffit, en effet, de supposer le système formé par un seul constituant et deux phases. Alors la pression P'_1 devient égale à P_1 et l'équation s'écrit

$$(V_1 - V'_1)\, dP_1 = S_1\, dT = \frac{L_1}{T}\, dT.$$

C'est, ensuite, l'équation de Clapeyron généralisée, étendue au cas où la pression du liquide n'est plus égale à la pression de la vapeur.

C'est, encore, la relation qui existe, à température con-

stante, entre l'abaissement de la tension de vapeur d'une solution et sa pression osmotique.

Considérons, en effet, un système formé d'une phase liquide et d'une phase gazeuse et de deux constituants, l'un que nous supposerons, par exemple, être de l'eau (composant 1) et l'autre un corps dissous non volatil (composant 2).

On aura, alors, la température restant constante,

$$V_1\, dP_1 = V'_1\, dP'_1.$$

Mais P'_1 est la pression d'équilibre de l'eau pure à travers une paroi perméable seulement à l'eau pure; c'est donc la pression osmotique du sel. P_1 est la tension de vapeur de la solution. On arrive ainsi à une relation démontrée par Poynting [1].

Notre méthode nous permet de comprendre toute la généralité de cette équation.

Elle nous montre, en effet, que toute variation, à température constante, de ce que nous avons convenu plus haut d'appeler la *pression liquide* d'un composant, entraîne, *quelle qu'en soit la cause*, une variation corrélative de la *pression gazeuse* reliée à la variation de la *pression liquide* toujours par la même relation.

Si, par exemple, au lieu de dissoudre un corps dans l'eau, nous incurvons la surface du liquide en utilisant ses propriétés capillaires, la variation de la pression du liquide qui en résultera s'accompagnera également d'une variation de la tension de vapeur (Théorème de Thomson). Cette variation se produira dans le même sens que la variation de pression du liquide et sera reliée à celle-ci toujours par la même formule.

On peut encore accroître la pression du liquide en comprimant au-dessus de sa surface un gaz insoluble. La

---

[1] *Phil. Mag.*, t. XII, 1881, p. 32.

formule montre qu'il doit en résulter un accroissement de la pression de la vapeur.

Dans le cas d'un liquide ordinaire pour lequel V_1 est très grand par rapport à V'_1, cet accroissement de pression de vapeur est trop petit pour qu'on puisse le mettre nettement en évidence. J'ai essayé de le faire sans succès. Ce qui rend les expériences difficiles, c'est qu'il s'agit de déceler une variation très petite d'une pression partielle se produisant au sein d'une masse de gaz à pression fort élevée.

Dans le cas de liquides voisins de leurs points critiques, le phénomène serait plus net, car V'_1 se rapproche de V_1.

On entrevoit alors une explication du phénomène de la condensation rétrograde. Puisque, en effet, un accroissement de pression produit par un gaz insoluble augmente la pression de la vapeur, il en résulte une évaporation au lieu d'une liquéfaction.

Le phénomène se complique, d'ailleurs, du fait que le gaz, s'il se dissout un peu dans le liquide, y produit une pression osmotique qui tend, elle, à diminuer, au contraire, la tension de vapeur et à empêcher l'évaporation.

3. Loi de Van't Hoff. — Reprenons l'équation

$$V'_1\, dP'_1 = V_1\, dP_1.$$

Assimilons la vapeur à un gaz parfait de masse moléculaire μ_1. Nous aurons, R étant la constante moléculaire des gaz et T la température absolue,

$$\mu_1 V_1 P_1 = RT.$$

On en déduit

$$dP'_1 = \frac{RT}{\mu_1 V'_1} \frac{dP_1}{P_1}.$$

Supposons que nous ayons affaire à une solution diluée obéissant à la loi de Raoult. Appelons F_1 la pression de

vapeur du solvant pur et x la fraction de molécule de corps dissous pour une molécule du mélange, nous aurons

$$\frac{F_1 - P_1}{F_1} = x,$$

d'où

$$\frac{dP_1}{P_1} = -\frac{dx}{1-x} = \frac{d(1-x)}{1-x},$$

et l'on arrive à l'équation

$$dP'_1 = \frac{RT}{\mu_1 V'_1} \frac{d(1-x)}{1-x}.$$

L'intégration s'effectue immédiatement si l'on remarque que V'_1 peut être regardé comme indépendant de la pression et que, pour $x = 0$, P'_1 est égal à la pression de vapeur du solvant et, par conséquent, négligeable. On a alors

$$P'_1 = \frac{RT}{\mu_1 V'_1} \log(1-x).$$

Cette formule simple permet de calculer la pression osmotique P'_1 d'un sel obéissant à la loi de Raoult.

Pour en déduire la loi de Van't Hoff considérons que, puisque la solution est diluée, on peut remplacer $\log(1-x)$ par $\frac{-x}{1-x}$.

D'autre part, si la solution contient m_1 grammes de solvant de poids moléculaire μ_1 pour m_2 de corps dissous de poids moléculaire μ_2, on a

$$\frac{\frac{m_2}{\mu_2}}{\frac{m_1}{\mu_1}} = \frac{x}{1-x},$$

d'où

$$P'_1 = -\frac{RT}{m_1 V'_1} \frac{m_2}{\mu_2}.$$

Mais si la solution est diluée $\frac{m_1}{m_2} V'_1$ n'est autre chose

que le volume W_2 occupé, dans la solution, par 1g de corps dissous.

Il vient en définitive

$$-P'_1 W_2 \mu_2 = RT,$$

équation qui n'est autre chose que l'expression de la loi de Van't Hoff (1).

On voit donc qu'on peut considérer cette loi comme une conséquence des principes de la thermodynamique combinés avec la loi de l'abaissement moléculaire de la pression de vapeur qui, elle-même, comme nous le verrons au Chapitre VI, se déduit des principes de la thermodynamique et de la loi des gaz parfaits.

La démonstration précédente a l'avantage de faire comprendre la véritable signification de la loi de Van't Hoff.

On porte, en général, exclusivement son attention sur la solution et l'on dit que le corps dissous exerce une pression osmotique égale à la pression de vapeur qu'il aurait, à l'état gazeux, dans un volume égal au volume de la solution.

Sous cette forme la loi est inexacte et l'on peut lui adresser l'objection de M. Colson (2) : si le corps dissous est associé et ne donne des molécules simples qu'à haute température il faudrait, puisqu'on opère à la température ordinaire, introduire dans la formule de Van't Hoff non pas le poids moléculaire simple du corps, mais un poids moléculaire plus grand correspondant à un agrégat de molécules.

---

(1) Le signe — indique que la pression est négative. Si d'ailleurs, ϖ_2 est la pression exercée sur la paroi semi-perméable on a, en vertu du principe de l'égalité de l'action et de la réaction

$$\varpi_2 + P'_1 = P_1,$$

d'où très sensiblement

$$\varpi_2 = -P'_1.$$

(2) *Journ. de Phys.*, 5e série, t. I, p. 721.

Si l'on suit attentivement la démonstration que nous avons donnée [1], on voit que, ce qui intervient dans la formule, c'est non pas le poids moléculaire du corps dissous à l'état gazeux sous une pression égale à la pression osmotique, mais son poids moléculaire sous la pression très petite de la vapeur du corps dissous en équilibre avec la solution.

Pour que la loi soit exacte en y introduisant le poids moléculaire simple, il suffit que la vapeur du corps dissous ne soit plus associée lorsqu'on diminue beaucoup la pression.

4. La formule qui fait l'objet de ce Chapitre va nous permettre incidemment de démontrer, à titre d'applications, deux théorèmes généraux.

Théorème I. — *Lorsque deux phases d'un système sont constituées par le même composant à l'état pur et que le système est maintenu à température constante, on peut être assuré que la pression reste constante.*

Supposons, par exemple, un système contenant de la glace et une phase gazeuse formée de vapeur d'eau pure. L'eau forme bien alors, à l'état pur, deux phases distinctes. Munissons le système de deux parois semi-perméables, l'une laissant passer l'eau à l'état de vapeur, l'autre laissant passer l'eau solide. Les pressions P_1 et P''_1 correspondantes seront toutes deux égales à la pression P du système. On a donc

$$dP_1 = dP''_1 = dP.$$

[1] Et si l'on tient compte des conclusions auxquelles nous arriverons plus loin (Chap. VI, § 10) relativement à la véritable signification de la loi de Raoult.

D'autre part, l'application de notre méthode nous donne, la température restant constante,

$$V_1 dP_1 = V''_1 dP''_1.$$

Mais le volume spécifique à l'état solide V''_1 est toujours différent du volume spécifique à l'état gazeux V_1. On en déduit nécessairement

$$dP_1 = dP''_1 = dP = 0.$$

Théorème II. — *Lorsque, dans un système maintenu à température et à pression constantes, une des phases ne contient qu'un seul composant, les* pressions gazeuse, liquide *et* solide [1] *de ce composant sont constantes.*

En effet, la température restant constante, on a les relations

$$V_1 dP_1 = V'_1 \, dP'_1 = V''_1 \, dP''_1,$$

en désignant toujours par P_1, P'_1, P''_1, les *pressions gazeuse*, *liquide* et *solide* du composant 1 et par V_1, V'_1, V''_1 les volumes spécifiques correspondants.

Si le composant constitue à lui seul une phase, sa *pression solide* dans cette phase est égale à la pression totale. On a donc :

soit

$$dP_1 = dP,$$

soit

$$dP'_1 = dP,$$

soit

$$dP''_1 = dP,$$

et, comme $dP = 0$, il en résulte

$$dP_1 = dP'_1 = dP''_1 = 0.$$

Comme application très simple de ce théorème, consi-

---

[1] Pour la signification des expressions abrégées : *pression liquide*, *pression solide*, voir page 26.

dérons un système formé d'une solution d'un sel dans l'eau en équilibre avec de la glace. Sans faire varier ni la température ni la pression, ajoutons, dans la solution, un sel quelconque. Une certaine quantité de glace fondra, mais, lorsque l'équilibre sera de nouveau atteint, la pression osmotique (pression liquide de l'eau) sera la même qu'au début.

5. Cas d'un composant pouvant exister sous des états moléculaires différents. Gaz dissociable. — Au début du Chapitre nous avons considéré un système quelconque muni de deux parois laissant passer le même composant sous *deux états physiques* différents. Précisons ce que cela veut dire. D'après la définition ordinaire, il y a trois états physiques (l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux). Cela ferait trois combinaisons de parois semi-perméables possibles et, par conséquent, trois équations pour chaque composant. En réalité, il y en a bien davantage. Il faut prendre l'expression état physique dans un sens plus général. Deux états physiques peuvent être différents seulement par leur constitution moléculaire. Considérons, par exemple, un gaz diatomique dissociable. On doit le considérer comme un mélange, en proportion variable, suivant la température et la pression, de molécules diatomiques et de molécules monoatomiques. Nous avons vu au Chapitre I qu'il est légitime d'utiliser dans un raisonnement une paroi semi-perméable laissant passer un composant quelconque sous un état quelconque, stable ou non. Nous pourrons donc imaginer une paroi laissant passer uniquement les molécules diatomiques et une autre paroi laissant passer uniquement les molécules monoatomiques.

On est alors conduit à une relation de la forme

$$v_1\, dp_1 = v'_1\, dp'_1 + s_1\, dT,$$

qui fournit une équation différentielle entre la température, la pression p_1 des molécules dissociées et la pression p'_1 des molécules non dissociées. v_1 est le volume spécifique du gaz dissocié sous la pression p_1 ; v'_1 est le volume spécifique du gaz non dissocié sous la pression p'_1 ; s_1 est l'entropie évoluée pendant la dissociation de l'unité de masse de gaz.

Si μ_1 est la masse moléculaire du gaz dissocié, $2\mu_1$ est la masse moléculaire du gaz non dissocié, et l'on a, d'après les lois des gaz, R étant la constante d'Avogadro,

$$\mu_1 v_1 p_1 = 2\mu_1 v'_1 p'_1 = \mathrm{RT}.$$

En portant dans l'équation précédente, il vient

$$\frac{dp_1}{p_1} = \frac{1}{2}\frac{dp'_1}{p'_1} + \frac{s_1 \mu_1}{\mathrm{R}}\frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{T}}.$$

Cette équation montre qu'il suffirait de connaître s_1 à toutes les températures et à toutes les pressions pour passer de la connaissance d'un état du système à sa connaissance complète dans un état quelconque.

Si la température reste constante, l'équation s'intègre immédiatement et donne

$$\frac{p_1^2}{p'_1} = \text{const.}$$

C'est le cas particulier le plus simple de la loi d'action de masses que nous étudierons plus en détail dans le Chapitre suivant.

6. Un gaz monoatomique est forcément un gaz inerte. — Considérons un corps A gazeux dans les conditions ordinaires et monoatomique, c'est-à-dire indissociable par diminution de pression. Supposons que ce gaz A soit susceptible de donner un composé AB peu volatil, non dissociable sensiblement à la température

ordinaire et non miscible avec lui, par exemple un composé solide. La pression d'équilibre [1] du gaz A en présence du corps AB est égale à la pression partielle de A dans la vapeur de AB. Le composé AB n'étant pratiquement pas dissocié, cette pression d'équilibre est extrêmement petite.

Constituons un système formé par le composé AB en présence du gaz A. Les deux corps ne se mélangeant pas, le gaz n'agit sur le solide que par la pression qu'il exerce. Cette pression modifie peu la pression de vapeur du composé AB [2] et la dissociation de cette vapeur. Il en résulte que le gaz A est en équilibre avec la phase gazeuse à une pression élevée et en équilibre avec la phase solide à une pression très faible. Cela est impossible. On aurait un mouvement perpétuel de seconde espèce si un même système pouvait fournir du gaz sous une certaine pression et le recupérer en même temps, *dans le même état moléculaire*, sous une pression plus faible. Il faut de toute nécessité, ou bien que le gaz, s'il reste non dissociable, ne puisse pas former de composés, tout au moins de composés peu volatils, ou bien, s'il donne des composés peu volatils, qu'il soit polyatomique et que la dissociation de la vapeur du composé donne un gaz d'atomicité moindre. Les lois de la thermodynamique exigent alors seulement que les molécules de même atomicité aient même pression.

---

[1] Cette pression d'équilibre n'est autre chose que ce que nous avons appelé précédemment (p. 26) la *pression gazeuse* du composant A.

[2] Pour une raison analogue à celle signalée page 28 au sujet de l'effet de la pression d'un gaz insoluble sur la pression de vapeur d'un liquide. L'effet sera ici encore plus faible puisque, le solide étant peu volatil, le volume spécifique de la vapeur est extrêmement grand par rapport au volume spécifique du solide.

La pression partielle du gaz A inférieure à la pression totale de la vapeur sera, par conséquent, toujours extrêmement petite.

Si le composé AB renferme dans sa vapeur des molécules, monoatomiques par exemple, de gaz A, la pression de ces molécules doit être la même que la pression des molécules monoatomiques qui se trouvent dans le gaz A en équilibre avec le composé. Ainsi les deux phases communiquent pour ainsi dire et s'équilibrent par les molécules de même atomicité.

La pression des molécules diatomiques est d'aillcurs reliée à la pression des molécules monoatomiques par la relation du paragraphe précédent. Ces deux pressions peuvent être très différentes si la constante d'intégration est petite. On conçoit alors qu'un gaz diatomique puisse être en équilibre à une pression élevée avec un de ses composés solides peu volatils. Les gaz monoatomiques sont incapables, au contraire, de former de semblables composés [1].

Les conclusions précédentes sont d'accord avec les faits et permettent de les expliquer. Les corps monoatomiques sont, ou bien des métaux, corps très peu volatils à la température ordinaire, ou bien les gaz inertes de l'atmosphère. Un gaz comme le chlore, susceptible de former des composés solides comme le chlorure de sodium, est diatomique. Sous pression très réduite la proportion des molécules monoatomiques doit augmenter. Le fait n'a pas été vérifié expérimentalement pour le chlore, sans doute parce que la pression sous laquelle il faudrait opérer est beaucoup trop petite. Mais on sait que le brome et l'iode,

---

[1] En somme, au lieu dc faire correspondre à chaque composant seulement quatre pressions d'équilibre : les *pressions gazeuse, liquide et solide* (*voir* p. 26) et la *pression solide au zéro absolu* qui se confond comme nous l'avons vu Chapitre I avec le potentiel chimique du composant, il y a lieu de considérer autant de pressions différentes que d'états moléculaires différents. Ces pressions sont d'ailleurs reliées entre elles par des équations analogues à celles que nous avons établies au début du présent Chapitre.

corps chimiquement très analogues au chlore, sont susceptibles de se dissocier en atomes.

Dans le Chapitre VI nous serons conduits encore, par une voie très différente, à la nécessité de supposer que les gaz chimiquement actifs sont le siège d'une dissociation moléculaire.

CHAPITRE IV.

Systèmes à une phase. Loi d'action de masses.

Considérons un système formé de n composants et d'une seule phase. Relions le système à $n+2$ cylindres. Un de ces cylindres contiendra la radiation en équilibre avec le système ; n autres communiqueront avec le système par des parois perméables, chacune, à un composant et à l'entropie. Nous sommes d'ailleurs libres de choisir l'état (gazeux, liquide ou solide) sous lequel nous désirons que sorte un composant à travers la paroi correspondante. Enfin, le dernier cylindre communiquera directement avec le système ; le piston correspondant supportera la pression P du système.

Imaginons que nous déplacions ce piston d'un volume égal à l'unité, de manière à faire pénétrer dans le système l'unité de volume de matière.

Déplaçons simultanément les $n+1$ autres pistons de manière à laisser constantes toutes les pressions, y compris la pression de radiation. Alors le système n'aura pas changé et les masses M_1, M_2, ..., M_n de composants situées dans l'unité de volume du système se retrouveront séparées dans les n cylindres. Quant au piston supportant la pression de radiation, il aura fallu le déplacer d'un volume correspondant à l'entropie S mise en jeu pendant la décomposition réversible et isotherme d'un volume de matière égal à l'unité.

L'application de notre méthode ([1]) nous donne alors la relation

$$dP = SV_0\,dP_0 + M_1V_1\,dP_1 + M_2V_2\,dP_2 + \ldots + M_nV_n\,dP_n,$$

où $V_0, V_1, V_2, \ldots, V_n$ désignent les volumes spécifiques de l'entropie et des divers composants sous les pressions $P_0, P_1, P_2, \ldots, P_n$.

Nous pouvons nous débarrasser de la pression de radiation comme nous l'avons fait plus haut ([2]) et écrire :

$$dP = S\,dT + M_1V_1\,dP_1 + M_2V_2\,dP_2 + \ldots + M_nV_n\,dP_n.$$

Cette équation représente la loi d'action de masses sous sa forme la plus générale, ou plutôt l'équation différentielle qui, intégrée, donnerait la loi d'action de masses.

Loi de Dalton. — Supposons qu'il s'agisse d'une phase gazeuse et que toutes les parois semi-perméables laissent passer les composants à l'état gazeux. Supposons, de plus, que les gaz composants ne se combinent pas dans le mélange et que l'on puisse appliquer la loi de Dalton. On aura

$$P = P_1 + P_2 + \ldots + P_n$$

ou

$$dP = dP_1 + dP_2 + \ldots + dP_n.$$

Ainsi donc, lorsque les gaz sont sans action chimique mutuelle et que la loi de Dalton est applicable, l'équation différentielle d'action de masses

$$dP = S\,dT + M_1V_1\,dP_1 + M_2V_2\,dP_2 + \ldots + M_nV_n\,dP_n$$

se réduit simplement à

$$dP = dP_1 + dP_2 + \ldots + dP_n,$$

ce qui montre que les produits MV sont, dans ce cas,

([1]) *Voir* Chapitre II.

([2]) *Voir* pages 17 et 26.

égaux à l'unité et que le mélange ou la séparation isotherme et réversible des gaz ne s'accompagne d'aucune variation d'entropie.

Loi d'action de masses. — *Première démonstration.* — Considérons le cas simple d'une dissociation gazeuse, par exemple celle de l'acide chlorhydrique :

$$H^2 + Cl^2 \rightleftharpoons 2\,HCl.$$

Opérons à température constante. Le terme en dT disparaîtra et nous aurons simplement

$$(1) \qquad dP = M_1 V_1\, dP_1 + M_2 V_2\, dP_2.$$

Si l'on applique la loi de Dalton au mélange de gaz, P_1 et P_2 sont simplement les pressions partielles de l'hydrogène (composant 1) et du chlore (composant 2) contenus *à l'état libre dans le mélange ;* V_1 et V_2 sont, de même, les volumes spécifiques des mêmes gaz contenus *à l'état libre dans le mélange ;* M_1 et M_2 sont les masses de l'hydrogène et du chlore contenus dans l'unité de masse du système, *à l'état libre ou combiné.*

On a d'ailleurs

$$P = P_1 + P_2 + P_3,$$

en désignant par P_3 la tension partielle de HCl, d'où

$$(2) \qquad dP_3 = (M_1 V_1 - 1)\, dP_1 + (M_2 V_2 - 1)\, dP_2.$$

Appelons μ_1, μ_2, μ_3, les masses moléculaires de l'hydrogène, du chlore et de HCl. La loi des gaz parfaits donne, en désignant par V_3 le volume spécifique de HCl dans le mélange,

$$P_1 \mu_1 V_1 = P_2 \mu_2 V_2 = P_3 \mu_3 V_3 = RT.$$

D'autre part, la masse d'hydrogène M_1 contenue dans l'unité de volume du système est égale à la masse de l'hydrogène libre $\frac{1}{V_1}$, plus la masse de l'hydrogène combiné

qui est égale (puisqu'il y a μ_1 d'hydrogène dans $2\mu_3$ de HCl) à $\frac{1}{V_1}\frac{\mu_1}{2\mu_3}$.

On a donc

$$M_1 = \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_3}\frac{\mu_1}{2\mu_3}.$$

On aurait de même pour le chlore

$$M_2 = \frac{1}{V_2} + \frac{1}{V_3}\frac{\mu_2}{2\mu_3};$$

d'où l'on déduit

$$dP_3 = dP_1\frac{V_1}{V_3}\frac{\mu_1}{2\mu_3} + dP_2\frac{V_2}{V_3}\frac{\mu_2}{2\mu_3}$$

et enfin

$$2\frac{dP_3}{P_3} = \frac{dP_1}{P_1} + \frac{dP_2}{P_2}, \tag{3}$$

équation qui, intégrée, donne bien la loi d'action de masses.

Deuxième démonstration. — Munissons le système :

1° D'une paroi laissant passer seulement le composé HCl à l'état gazeux;

2° D'une paroi laissant passer seulement l'hydrogène gazeux;

3° D'une paroi laissant passer seulement le chlore gazeux.

En déplaçant simultanément les pistons on peut, sans changer les pressions, introduire deux molécules d'acide chlorhydrique et retirer une molécule d'hydrogène et une molécule de chlore.

L'application du théorème du Chapitre II donne alors immédiatement la relation

$$2\mu_3 V_3\, dP_3 = \mu_1 V_1\, dP_1 + \mu_2 V_2\, dP_2.$$

On aurait encore une transformation laissant constantes

les pressions en déplaçant simultanément le piston supportant la pression P et les pistons supportant les pressions P_3 et P_1 ou encore en déplaçant le piston P et les pistons P_2 et P_3. Cela donnerait deux démonstrations nouvelles. En tout, quatre démonstrations. La seconde est de beaucoup la plus simple.

L'avantage des démonstrations précédentes est qu'elles mettent bien en évidence les hypothèses qu'il faut faire successivement pour arriver au résultat final.

L'équation (1) est absolument rigoureuse si on laisse aux pressions P_1 et P_2 leur signification exacte : ce sont les pressions qui s'exerceraient à travers des parois perméables à un seul composant.

Il faut faire l'application de la loi de Dalton pour assimiler P_1 et P_2 aux pressions partielles dans le mélange et l'équation (2) est déjà moins exacte.

Il faut enfin appliquer, en outre, la loi des gaz parfaits pour arriver au résultat final.

Loi du déplacement de l'équilibre chimique par variation de température. — Au lieu de supposer la température constante, laissons subsister le terme en dT. Le coefficient S de ce terme représente l'entropie mise en jeu par la dissociation réversible et isotherme d'une masse de corps 3 égale à celle qui se trouve dans l'unité de volume du mélange.

Désignons par $\frac{\lambda}{T}$ l'entropie relative à la dissociation d'une seule molécule. Il y a, dans l'unité de volume du mélange, $\frac{1}{\mu_3 V_3}$ molécules de HCl. On aura donc

$$\mu_3 V_3 S = \frac{\lambda}{T}.$$

On sera alors conduit à l'équation

$$dP_3 = dP_1 \frac{P_3}{2P_1} + dP_2 \frac{P_3}{2P_2} + \frac{\lambda}{T\mu_3 V_3} dT,$$

d'où l'on déduit

$$\frac{dP_3}{P_3} = \frac{dP_1}{2\,P_1} + \frac{dP_2}{2\,P_2} + \frac{\lambda}{RT^2}\,dT,$$

équation qui montre que la dérivée, par rapport à la température, du logarithme népérien de la constante de la loi d'action de masses est égale à $\frac{\lambda}{RT^2}$. C'est la formule connue.

Notre méthode nous y conduit, on le voit, très simplement.

Elle montre, en outre, que λ est l'énergie calorifique mise en jeu lors de la dissociation *réversible* et isotherme d'une molécule du composé et non pas, comme on l'a dit quelquefois, l'énergie calorifique totale qui se manifeste lors d'une combinaison *non réversible*.

CHAPITRE V.

Systèmes à phases multiples. Règle des phases. Lois moléculaires.

Système a phases multiples. — Dans le Chapitre précédent nous avons étudié les systèmes formés d'une seule phase. Dans le présent Chapitre, nous allons passer au cas de systèmes formés de plusieurs phases.

Nous pouvons appliquer notre méthode générale de calcul à ces systèmes de deux manières différentes.

Première manière. — Elle consiste à appliquer le théorème fondamental du Chapitre II à chaque phase considérée isolément.

On aura pour une phase, en conservant les notations utilisées dans le Chapitre précédent,

$$dP = S\,dT + M_1 V_1\,dP_1 + M_2 V_2\,dP_2 + \ldots + M_n V_n\,dP_n.$$

Pour une seconde phase on aura

$$dP = S' \, dT + M'_1 V_1 \, dP_1 + M'_2 V_2 \, dP_2 + \ldots + M'_n V_n \, dP_n.$$

Les phases étant en équilibre, les facteurs d'équilibre P, T, P_1, P_2, ..., P_n restent, en effet, les mêmes [1]. V_1, V_2, ..., V_n restent, par suite, les mêmes. Il n'y a de changé que les M qui deviennent les M', masses des divers composants contenus dans l'unité de volume de la nouvelle phase.

Pour une troisième phase on aurait de même

$$dP = S'' \, dT + M''_1 V_1 \, dP_1 + M''_2 V_2 \, dP_2 + \ldots + M''_n V_n \, dP_n.$$

Aux φ phases correspondent ainsi φ relations entre les $n + 2$ facteurs d'équilibre.

Règle des phases. — On retrouve ainsi la règle des phases de Gibbs.

On la retrouve sous une forme qui se prête particulièrement bien aux discussions et qui va nous permettre de mettre en évidence l'existence de points singuliers où la règle des phases est en défaut.

Pour ne pas nous perdre dans des considérations mathématiques trop générales, nous allons raisonner sur des cas simples.

Considérons, par exemple, le cas d'un système constitué par de la glace en présence d'eau contenant un sel en dissolution. Nous aurons, en supposant constante la température,

$$dP = M'_1 V''_1 \, dP''_1 + M'_2 V''_2 \, dP''_2.$$

Pour conserver l'uniformité des notations, nous avons mis des indices $'$ aux M puisqu'ils correspondent à une phase liquide, et des indices $''$ aux V et aux P parce que

---

[1] On pourrait sans cela réaliser un mouvement perpétuel de seconde espèce, comme nous l'avons déjà dit Chapitre III, § 6.

nous supposons que les parois semi-perméables laissent passer l'eau et le sel à l'état solide.

Pour la phase glace, on aura

$$dP = dP''_1,$$

d'où

$$dP = M'_1 V''_1 \, dP + M'_2 V''_2 \, dP''_2.$$

La glace étant moins dense que l'eau, il est clair que, pour une certaine concentration, le volume spécifique de de l'eau dans la solution sera le même que le volume spécifique de la glace: On aura alors

$$M'_1 V''_1 = 1$$

et, par suite,

$$\frac{dP''_2}{dP} = 0.$$

Il y a donc un point de discontinuité où l'on peut faire varier à volonté P sans modifier P''_2. Le système qui devrait être monovariant (la température est constante, il y a deux composants et deux phases) sera en réalité bivariant.

Considérons encore le cas d'une solution saturée en présence de glace et de sel en excès. On aura, en imaginant des parois semi-perméables laissant passer l'eau et le sel à l'état solide :

Pour la solution,

$$M'_1 V''_1 \, dP''_1 + M'_2 V''_2 \, dP''_2 = dP;$$

pour la glace,

$$dP''_1 = dP;$$

pour le sel solide,

$$dP''_2 = dP.$$

On en déduit

$$M'_1 V''_1 \, dP + M'_2 V''_2 \, dP = dP,$$

équation qui, en général, n'est satisfaite que pour $dP = 0$; le système est invariant. C'est bien ce qu'exige la règle des phases.

Mais supposons que l'on ait

$$M'_1 V''_1 + M'_2 V''_2 = 1.$$

Alors dP peut être quelconque. Le système devient monovariant.

Il en est de même enfin dans le cas des points dits *indifférents*. Pour le cas, par exemple, d'un hydrate surmonté d'une solution ayant même concentration que l'hydrate, on aurait :

Pour la solution,

$$M'_1 V''_1 \, dP''_1 + M'_2 V''_2 \, dP''_2 = dP;$$

pour l'hydrate solide,

$$M''_1 V''_1 \, dP''_1 + M''_2 V''_2 \, dP''_2 = dP.$$

Si la solution a même concentration que l'hydrate, le déterminant

$$\begin{vmatrix} M'_1 & M'_2 \\ M''_1 & M''_2 \end{vmatrix}$$

est nul ; on a alors

$$\frac{dP}{dP''_1} = \frac{dP}{dP''_2} = 0,$$

c'est-à-dire qu'au voisinage du point indifférent la pression P devient indépendante de P_1 et P_2. La variance du système augmente encore.

En résumé, et d'une façon générale, chaque fois qu'un des déterminants principaux du système est nul, on est à un point singulier et la règle des phases se trouve momentanément en défaut.

Deuxième manière. — Nous venons d'exposer et d'appliquer à la discussion de la règle des phases la première des deux manières d'étudier les systèmes à phases multiples.

C'est cette première manière que nous appliquerons encore dans le Chapitre suivant. Elle a l'avantage de conduire à des calculs très symétriques.

Chaque phase nouvelle ne fait qu'introduire une équation nouvelle absolument analogue aux équations relatives aux autres phases.

Chaque composant nouveau ajoute à toutes les équations un terme nouveau, sans intervenir dans les autres termes.

La théorie thermodynamique d'un système de n composants et de φ phases se ramène ainsi, en définitive, à la discussion de φ équations différentielles homogènes entre $n+2$ variables.

Néanmoins, cette première manière ne s'impose, comme étant la plus simple, que dans les cas de systèmes présentant un petit nombre de phases.

Dans le cas de systèmes présentant un grand nombre de phases, c'est la deuxième manière, que nous allons maintenant indiquer, qui conduit aux résultats les plus simples.

Cette deuxième manière consiste à appliquer la méthode générale à l'ensemble du système.

Nous supposerons toujours adaptées au système n parois semi-perméables laissant passer chacune un constituant déterminé et l'entropie et une $(n+1)^{\text{ième}}$ laissant passer seulement l'entropie ; le $(n+2)^{\text{ième}}$ piston supportera encore la pression totale et se trouvera en relation directe avec le système sans l'intermédiaire d'aucune paroi semi-perméable. Les déplacements de ce piston mesureront les variations du volume total du système.

Nous allons montrer que si ξ est la variance du système on peut faire subir au système une transformation laissant constants les facteurs d'action en déplaçant simultanément seulement $\xi+1$ pistons.

Prenons, en effet, comme variables, au lieu des pressions P, P_0, P_1, ..., P_n, les déplacements volumiques v, v_0,

$v_1, \ldots, v_n$ correspondants. Nous aurons

$$P = f(v, v_0, v_1, \ldots, v_n),$$
$$P_0 = f_0(v, v_0, v_1, \ldots, v_n),$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$P_n = f_n(v, v_0, v_1, \ldots, v_n).$$

Supposons que tous les P restent constants et cherchons le nombre des variables v qui restent libres.

Dans le cas où le système ne présente qu'une phase, il y a une seule relation entre les $n+2$ pressions. En portant dans cette relation les valeurs précédentes, on obtiendra une relation entre les $n+2$ quantités v. On peut donc donner aux $n+2=\xi+1$ variables v des valeurs laissant constantes toutes les pressions. C'est ce que nous avions déjà vu.

Dans le cas où le système présente φ phases, il y a φ relations entre les P.

Remplaçons, dans ces relations, les P en fonction des v. Nous aurons φ relations entre les $n+2$ variables v. Éliminons, entre ces relations, $\varphi-1$ de ces variables. Il nous restera une relation entre les $n+2-(\varphi-1)=\xi+1$ autres, relation qui montre que l'on peut donner à $\xi+1$ variables v des variations laissant constantes toutes les pressions.

Ainsi, dans le cas d'un système monovariant, on peut laisser constants tous les facteurs d'équilibre en déplaçant simultanément deux pistons.

Déplaçons les pistons P et P_0. Nous aurons immédiatement

$$V\,dP = V_0\,dP_0$$

ou

$$V\,dP = S\,dT.$$

Dans cette équation S est la variation de l'entropie qui accompagne une variation de volume V du système effectuée à température, et, par suite, à pression constantes.

Nous nous trouvons, en somme, en présence d'une deuxième généralisation de la formule de Clapeyron.

Elle a été trouvée, d'une façon beaucoup plus compliquée, par M. Duhem [1].

Si nous avions déplacé deux autres pistons quelconques, nous aurions eu des équations absolument analogues, en nombre égal au nombre de combinaisons de $n+2$ quantités deux à deux.

Dans le cas de systèmes bivariants, c'est trois pistons qu'il faut déplacer simultanément. On obtient ainsi des équations différentielles à trois termes en nombre égal à $\frac{(n+2)(n+1)n}{1.2.3}$.

La plupart de ces équations se simplifient lorsqu'on suppose le système maintenu à température ou à pression constante, car alors les termes en dT et dP disparaissent.

Il y aurait beaucoup de choses à dire pour montrer l'intérêt des équations obtenues.

Nous nous bornerons à en déduire quelques renseignements sur les *pressions solides* des corps telles que nous les avons définies page 26.

Considérons, pour fixer les idées, une solution d'urée dans l'eau, surmontée de la phase vapeur. C'est un système bivariant. Maintenons la température constante. Nous pourrons, en déplaçant simultanément un piston supportant la pression totale P et un autre supportant la pression solide P''_2 de l'urée, ne pas modifier les facteurs d'équilibre.

Introduisons, par exemple, dans le système, en déplaçant ce dernier piston, un volume v''_2 d'urée. La concentration augmentera. Pour la ramener à sa valeur première, il suffira de condenser de la vapeur d'eau et, pour cela, de déplacer le piston P d'un volume v_1 égal au volume, à l'état de vapeur, de la masse d'eau liquide contenant le volume v''_2 d'urée solide.

---

[1] *Mécanique chimique*, t. IV, p. 313.

On pourra donc écrire, en appliquant toujours le théorème du Chapitre II,

$$v_1\, d\mathrm{P} = v''_2\, d\mathrm{P}''_2.$$

Désignons par m_2 la masse d'uréc occupant à l'état solide le volume v''_2 et par V''_2 le volume spécifique de l'urée solide. On aura

$$v''_2 = m_2 \mathrm{V}''_2.$$

Désignons de même par m_1 la masse d'eau contenant en dissolution la masse m_2 d'urée et par V_1 le volume spécifique de la vapeur d'eau surmontant la solution. On aura

$$v_1 = m_1 \mathrm{V}_1;$$

par suite,

$$d\mathrm{P}''_2 = \frac{m_1 \mathrm{V}_1}{m_2 \mathrm{V}''_2}\, d\mathrm{P}_1.$$

Introduisons maintenant les masses moléculaires μ_1 et μ_2 du solvant et du corps dissous et appelons x la fraction de molécule du corps dissous pour une molécule du mélange. On aura

$$\frac{\frac{m_1}{\mu_1}}{\frac{m_2}{\mu_2}} = \frac{1 - x}{x}.$$

D'autre part, en assimilant la vapeur du solvant à un gaz parfait,

$$\mu_1 \mathrm{V}_1 \mathrm{P}_1 = \mathrm{RT}.$$

Supposons d'abord que l'abaissement relatif de la pression de vapeur obéisse à la loi de Raoult, même en solutions concentrées. Nous aurons, en appelant F_1 la pression de vapeur du solvant pur,

$$\frac{\mathrm{F}_1 - \mathrm{P}_1}{\mathrm{F}_1} = x,$$

d'où

$$d\mathrm{P}_1 = - \mathrm{F}_1\, dx$$

et

$$\frac{dP_1}{P_1} = -\frac{dx}{1-x}.$$

Il vient en définitive

$$dP''_2 = \frac{RT}{\mu_2 V''_2}\,\frac{1-x}{x}\,\frac{dP_1}{P_1} = -\frac{RT}{V''_2 \mu_2}\,d\log x,$$

V''_2 étant sensiblement indépendant de la pression et la température étant constante, l'intégration est immédiate. La constante d'intégration se déduit de ce que, lorsque la solution est saturée, P''_2 devient égal à P_1. On peut alors calculer P''_2 pour une concentration quelconque. On voit, en particulier, que si l'on intègre depuis la solution saturée jusqu'à la solution infiniment diluée (solvant pur), on trouve $P''_2 = -\infty$.

Ce dernier résultat subsiste si l'on suppose que l'abaissement de la tension de vapeur du solvant est proportionnel à la concentration (Loi de Wüllner).

Reprenons, en effet, l'équation primitive sous la forme

$$dP''_2 = \frac{RT}{\mu_1 V''_2}\,\frac{m_1}{m_2}\,\frac{dP_1}{P_1}.$$

Posons $\frac{m_2}{m_1} = z$. On aura, d'après la loi de Wüllner,

$$F_1 - P_1 = kz,$$

d'où

$$dP''_2 = \frac{RT}{\mu_1 V''_2}\,\frac{k\,dz}{z(kz - F_1)},$$

ce qui peut s'écrire

$$\begin{aligned} dP''_2 &= \frac{RT}{\mu_1 V''_2}\,\frac{d(kz - F_1)}{z(kz - F_1)} \\ &= -\frac{RT}{\mu_1 V''_2}\,\frac{1}{F_1}\left(\frac{1}{z} - \frac{k}{kz - F_1}\right)d(kz - F_1), \end{aligned}$$

d'où

$$\int dP''_2 = -\frac{RTk}{\mu_1 V''_2 F_1}\left[\int d\log z - \int d\log(kz - F_1)\right].$$

La première intégrale du deuxième membre devient infinie pour $z = 0$; la seconde restant finie. Si donc on intègre depuis $z = 0$ jusqu'à la valeur de z correspondant à la solution saturée pour laquelle P''_2 est égal à P_1, on trouve encore que, pour $z = 0$, P''_2 est infini négativement.

On peut déduire de ce qui précède que la *pression solide* d'un corps soluble en équilibre avec le solvant pur est, sinon infinie, du moins certainement très grande.

CHAPITRE VI.

Systèmes présentant une phase gazeuse. Pression de vapeur des mélanges. Théorèmes généraux.

1. Considérons un système formé seulement d'une phase vapeur et d'une phase liquide.

Adoptons au système des parois laissant passer les composants à l'état de vapeur. En conservant les notations déjà employées, nous pourrons écrire de suite les deux équations :

Pour la phase vapeur,

$$dP = S\,dT + M_1 V_1\,dP_1 + M_2 V_2\,dP_2 + \ldots + M_n V_n\,dP_n,$$

et pour la phase liquide,

$$dP = S'\,dT + M'_1 V_1\,dP_1 + M'_2 V_2\,dP_2 + \ldots + M'_n V_n\,dP_n.$$

Nous savons, en effet, que les facteurs d'équilibre P, T, P_1, ..., P_n sont les mêmes pour les deux phases puisqu'elles sont en équilibre et, par suite, V_1, V_2, ..., V_n sont aussi les mêmes.

L'ensemble de ces deux équations renferme toute la théorie des mélanges liquides.

On en déduit, en retranchant,

$$(S - S')\,dT + (M_1 - M'_1) V_1\,dP_1 + (M_2 - M'_2) V_2\,dP_2 + \ldots + (M_n - M'_n) V_n\,dP_n = 0.$$

Si la température est constante, on a

$$(M_1 - M'_1) V_1 dP_1 + (M_2 - M'_2) V_2 dP_2 + \ldots + (M_n - M'_n) V_n dP_n = 0$$

et si l'on néglige, comme on peut souvent le faire, les M devant les M′, on a

$$M'_1 V_1 dP_1 + M'_2 V_2 dP_2 + \ldots + M'_n V_n dP_n = 0.$$

Si, enfin, on applique aux vapeurs les lois des gaz parfaits, on peut introduire les masses moléculaires μ_1, μ_2, μ_3, ... et l'on obtient

$$\frac{M'_1}{\mu_1} \frac{dP_1}{P_1} + \frac{M'_2}{\mu_2} \frac{dP_2}{P_2} + \ldots + \frac{M'_n}{\mu_n} \frac{dP_n}{P_n} = 0.$$

Cette équation a déjà été obtenue par L. Gay (*C. R. Acad. Sc.*, 2e semestre 1909, p. 670), mais d'une façon très différente, en s'appuyant sur la loi d'action de masses.

La même équation a été démontrée dans le cas de trois composants par F.-A.-H. Schreinemakers (*Zeit. f. phys. Chem.*, t. LXXXII, 1913, p. 57).

Enfin, nous allons voir que, dans le cas de deux composants, elle se ramène à l'équation bien connue de Duhem-Margules.

2. Cas particulier d'un mélange binaire. — Étudions en détail le cas important d'un mélange binaire.

On a alors deux équations homogènes à quatre variables :

$$dP = S\, dT + M_1 V_1 dP_1 + M_2 V_2 dP_2,$$
$$dP = S' dT + M'_1 V_1 dP_1 + M'_2 V_2 dP_2.$$

Si nous laissons, soit la température, soit la pression constantes, dP ou dT sera nul. On aura un système de deux équations homogènes à trois variables. On pourra en tirer le rapport des variables deux à deux.

Soit, à pression constante

$$\frac{dT}{\begin{vmatrix} M_1 & M_2 \\ M'_1 & M'_2 \end{vmatrix}} = \frac{V_1\, dP_1}{\begin{vmatrix} M_2 & S \\ M'_2 & S' \end{vmatrix}} = \frac{V_2\, dP_2}{\begin{vmatrix} S & M_1 \\ S' & M'_1 \end{vmatrix}}$$

et à température constante

$$\frac{-dP}{\begin{vmatrix} M_1 & M_2 \\ M'_1 & M'_2 \end{vmatrix}} = \frac{V_1\, dP_1}{\begin{vmatrix} M_2 & 1 \\ M'_2 & 1 \end{vmatrix}} = \frac{V_2\, dP_2}{\begin{vmatrix} 1 & M_1 \\ 1 & M'_1 \end{vmatrix}}.$$

Il suffit de discuter ces équations pour faire toute la théorie des mélanges binaires.

3. Théorème de Gibbs et Konovalow. — Si la composition de la phase vapeur est la même que la composition de la phase liquide, le déterminant

$$\Delta = \begin{vmatrix} M_1 & M_2 \\ M'_1 & M'_2 \end{vmatrix}$$

est nul.

Alors les dérivées de la pression et de la température par rapport aux pressions partielles sont nulles. La pression et la température passent par un maximum ou par un minimum. C'est le théorème bien connu de Gibbs et Konovalow.

4. Équation de Duhem-Margules. — En négligeant les M devant les M', on obtient les équations simplifiées

$$\frac{-dP}{\begin{vmatrix} M_1 & M_2 \\ M'_1 & M'_2 \end{vmatrix}} = \frac{V_1\, dP_1}{-M'_2} = \frac{V_2\, dP_2}{M'_1}$$

ou

$$\frac{dP}{\frac{M_1}{M'_1} - \frac{M_2}{M'_2}} = M'_1\, V_1\, dP_1 = -M'_2\, V_2\, dP_2,$$

équations qui relient la pression totale de la vapeur à

chacune des pressions partielles et les deux pressions partielles entre elles.

L'équation

$$M'_2 V_2 \, dP_2 + M'_1 V_1 \, dP_1 = 0$$

peut s'écrire sous une autre forme.

Assimilons les vapeurs à des gaz parfaits et appelons μ_1 et μ_2 leurs masses moléculaires. Nous aurons

$$P_1 \mu_1 V_1 = P_2 \mu_2 V_2 = RT,$$

ce qui nous conduira à l'équation

$$\frac{M'_1}{\mu_1} \frac{dP_1}{P_1} + \frac{M'_2}{\mu_2} \frac{dP_2}{P_2} = 0;$$

$\frac{M'_1}{\mu_1}$ est le nombre de molécules du corps 1 contenu dans l'unité de volume de liquide; $\frac{M'_2}{\mu_2}$ est le nombre de molécules du corps 2 contenu dans l'unité de volume de liquide.

Appelons x la fraction de molécule de corps 2 pour une molécule du mélange. On aura

$$(1 - x) \frac{dP_1}{P_1} + x \frac{dP_2}{P_2} = 0$$

ou

$$(1 - x) \, d \log P_1 + x \, d \log P_2 = 0.$$

C'est l'équation de Duhem-Margules sous la forme sous laquelle on la met généralement.

5. Calcul de P_1 et P_2. Formules de Margules. — Margules [1] a proposé pour représenter P_1 et P_2 des fonctions ayant la forme suivante :

$$P_1 = F_1 (1 - x)^{\alpha} e^{a_1 x + b_1 x^2 + c_1 x^3},$$
$$P_2 = F_2 x^{\beta} e^{a_2(1-x) + b_2(1-x)^2 + c_2(1-x)^3}.$$

[1] *Sitzungsber. der Wiener Akad.*, 2e série, t. CIV, p. 1243.

Dans ces formules, F_1 et F_2 sont les pressions de vapeur des deux composants à l'état pur.

On voit que, pour $x = 0$, on a

$$P_1 = F_1 \qquad \text{et} \qquad P_2 = 0$$

et, pour $x = 1$, on a

$$P_1 = 0 \qquad \text{et} \qquad P_2 = F_2.$$

Si l'on écrit que P_1 et P_2 obéissent à la loi de Raoult, on est conduit à la condition

$$\alpha = \beta = 1, \qquad a_1 = a_2 = 0.$$

D'autre part, en portant les valeurs de P_1 et P_2 dans l'équation différentielle et en identifiant à zéro, on arrive à une série de relations entre les coefficients.

En exprimant tout en fonction des coefficients qui figurent dans l'expression de P_1 on est conduit, en définitive, aux relations suivantes :

$$P_1 = F_1(1 - x)e^{c_1 x^2 + d_1 x^3},$$
$$P_2 = F_2 x e^{\left(c_1 + \frac{3}{2} d_1\right)(1-x)^2 - d_1 (1-x)^3}.$$

Il ne reste plus qu'à déterminer expérimentalement les coefficients c_1 et d_1.

Zawidzky a montré que les formules de Margules sont suffisantes et cadrent bien avec les données expérimentales.

On verra, dans le dernier Chapitre, que j'ai vérifié moi-même la validité des formules de Margules pour quelques mélanges binaires.

Toutefois, lorsque les courbes P_1 et P_2 affectent des formes un peu compliquées, c'est le cas, par exemple, des mélanges d'acétone et de sulfure de carbone, les formules de Margules deviennent insuffisantes. La construction graphique, qu'on va trouver ci-dessous exposée,

donne alors des valeurs meilleures que les formules de Margules.

6. Construction graphique des courbes P_1 et P_2 déduites de la courbe P. — Si l'on applique la loi du mélange des gaz à la phase vapeur, on a

$$P_1 + P_2 = P.$$

L'équation de Duhem-Margules peut alors s'écrire sous les deux formes

$$(1) \qquad (1-x)\frac{dP_1}{P_1} + x\frac{d(P-P_1)}{P-P_1} = 0$$

et

$$(2) \qquad (1-x)\frac{d(P-P_2)}{P-P_2} + x\frac{dP_2}{P_2} = 0.$$

Si donc on a construit la courbe donnant P en fonction de x, les équations différentielles précédentes déterminent les courbes P_1 et P_2 à condition de connaître au moins un de leurs points. Mais, pour $x = 0$, on a

$$P_1 = P \qquad \text{et} \qquad P_2 = 0;$$

de même, pour $x = 1$, on a

$$P_1 = 0 \qquad \text{et} \qquad P_2 = P.$$

Les extrémités des courbes P_1 et P_2 sont donc connues et la construction de ces courbes est possible, en principe.

Pour effectuer cette construction, Bose a indiqué une méthode de tâtonnements que j'ai trouvée, à l'usage, longue et imprécise. Je lui ai substitué une méthode que je vais maintenant exposer.

Montrons d'abord que si la pression totale P passe par un maximum ou un minimum, on a tout de suite un point de chaque courbe P_1 et P_2.

On a alors, en effet,

$$dP = 0, \qquad dP_1 = -dP_2$$

et

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{1 - x}{x}.$$

Comme on a toujours $P_1 + P_2 = P$, on voit qu'on peut en déduire P_1 et P_2.

Soit, par exemple, la courbe CC′ (*fig.* 2) donnant la pression totale P en fonction de x, à température constante et présentant un maximum en M d'abscisse x.

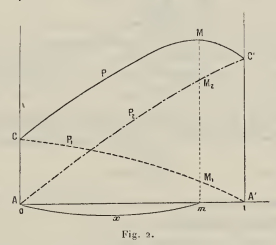


Fig. 2.

Les courbes donnant P_1 et P_2 en fonction de x rencontrent l'ordonnée Mm en deux points M_1 et M_2 tels que

$$\frac{M_1 m}{MM_1} = \frac{MM_2}{M_2 m} = \frac{1 - x}{x}.$$

Ainsi donc, lorsque la courbe CC′ passe par un maximum ou par un minimum, on peut construire un point de chaque courbe P_1 et P_2.

Nous allons maintenant montrer qu'on peut construire la tangente en un point quelconque.

Menons la tangente MT (*fig.* 3) en un point M quelconque de la courbe CC′. Soient M_1, M_2 les points de même

abscisse des courbes P_1 et P_2. Menons la tangente $M_1 T_1$ à la courbe P_1 au point M_1. Cette tangente rencontre MT

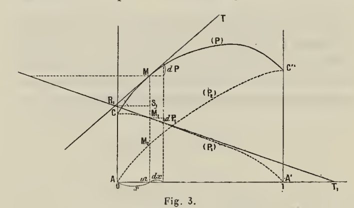


Fig. 3.

en un point R_1 et l'axe des x au point T_1. Abaissons de R_1 la perpendiculaire $R_1 S_1$ sur Mm. Je vais démontrer que

$$\frac{S_1 M_1}{S_1 m} = x.$$

Menons l'ordonnée d'abscisse $x + dx$. On a, à cause des triangles semblables,

$$\frac{dP_1}{dx} = \frac{P_1}{m T_1},$$

$$\frac{dP_1}{S_1 M_1} = \frac{dx}{R_1 S_1}$$

et

$$\frac{dP}{MS_1} = \frac{dx}{R_1 S_1}.$$

En portant dans l'équation (1) et en remarquant que, dans le cas de la figure, dP_1 est négatif, on a

$$\frac{x}{1-x} = \frac{\dfrac{dx}{m T_1}}{\dfrac{dx \dfrac{MS_1}{R_1 S_1} + dx \dfrac{S_1 M_1}{R_1 S_1}}{MS_1 + S_1 M_1}} = \frac{R_1 S_1}{m T_1} = \frac{S_1 M_1}{M_1 m}$$

ou

$$\frac{S_1 M_1}{S_1 m} = x.$$

Si, au lieu de considérer la courbe P_1, on avait opéré en un point M_2 de la courbe P_2, on aurait construit de façon analogue un point S_2 et l'on serait arrivé à la relation

$$\frac{S_2 M_2}{S_2 m} = 1 - x.$$

On est, en somme, en possession d'une méthode permettant de construire la tangente en un point quelconque des courbes P_1 et P_2. Comme, d'autre part, on connaît deux points de chaque courbe (les extrémités), et même, comme nous l'avons vu, trois (lorsque la courbe P passe par un maximum ou par un minimum), on peut, de proche en proche, construire les deux courbes. La relation

$$P_1 + P_2 = P$$

permet d'ailleurs de construire aisément l'une lorsque l'autre est déjà construite.

7. Étude des extrémités des courbes P_1 et P_2. Abaissement de la pression de vapeur du solvant. — Lorsqu'on applique la construction indiquée précédemment au voisinage immédiat du point C, le point que nous avons appelé R_1 se confond avec le point C, $S_1 m$ devient alors égal à la pression de vapeur F_1 du composant 1 à l'état pur et l'équation

$$\frac{S_1 M_1}{S_1 m} = x$$

devient

$$\frac{F_1 - P_1}{F_1} = x.$$

On a de même, au voisinage du point C',

$$\frac{F_2 - P_2}{F_2} = 1 - x.$$

On reconnaît dans ces formules l'expression de la loi de Raoult. On peut les écrire

$$\frac{P_1}{F_1} = 1 - x \qquad \text{et} \qquad \frac{P_2}{F_2} = x.$$

Elles expriment alors la loi trouvée expérimentalement par Linebarger [1], Zawidzki [2] et Dolezalek [3].

Au point de vue géométrique cela signifie que les tangentes en C et C′ aux courbes P_1 et P_2 se confondent avec les droites CA′ et AC′.

Les lois précédentes ne sont exactes que pour les solutions diluées. En fait, les auteurs précédents ont montré que, pour certains mélanges dits *mélanges normaux*, on peut les considérer comme exactes, même pour des concentrations quelconques.

On verra, dans la partie expérimentale de ce travail, que tel n'est pas le cas pour les mélanges que nous avons étudiés.

On peut encore, pour démontrer la loi de Raoult, partir directement de la loi de Duhem-Margules

$$(1 - x)\frac{dP_1}{P_1} + x\frac{dP_2}{P_2} = 0.$$

Partons de $x = 0$, P_1 est alors égal à F_1 tension de vapeur du solvant pur et P_2 est nul. Donnons à x un accroissement Δx, il en résultera pour P_1 et P_2 des variations ΔP_1 et ΔP_2, les valeurs de x, de P_1 et de P_2 à introduire dans la formule seront sensiblement les valeurs moyennes $\frac{\Delta x}{2}$, $F_1 + \frac{\Delta P_1}{2}$ et $\frac{\Delta P_2}{2}$. On aura donc

$$\left(1 - \frac{\Delta x}{2}\right)\frac{\Delta P_1}{F_1 + \frac{\Delta P_1}{2}} + \frac{\Delta x}{2}\,\frac{\Delta P_2}{\frac{\Delta P_2}{2}} = 0$$

---

(1) *J. am. ch. Soc.*, t. XVII, n° 8, 1895.

(2) *Zeits. ph. Ch.*, t. XXXV, 1900, p. 129.

(3) *Zeits. ph. Ch.*, t. XXVI, 1898, p. 32.

et, en négligeant les Δ devant les quantités finies,

$$\frac{\Delta P_1}{F_1} + \Delta x = 0\ [1],$$

ce qui peut s'écrire

$$\frac{F_1 - P_1}{F_1} = x.$$

On aurait de même, lorsque x est voisin de 1,

$$\frac{F_2 - P_2}{F_2} = 1 - x.$$

8. Loi de l'élévation de la pression de vapeur du corps dissous. — Cherchons maintenant à déterminer la direction des tangentes aux courbes P_1 et P_2 aux points A et A'.

Prenons l'équation de Duhem-Margules sous la forme

$$(1 - x)\frac{d(P - P_2)}{P - P_2} + x\frac{dP_2}{P_2} = 0.$$

Lorsque x est petit, x c'est dx et P_2 c'est dP_2. On a donc

$$(1 - dx)\frac{dP - dP_2}{P - dP_2} + dx = 0$$

ou, en négligeant les infiniment petits devant les quan-

[1] On peut encore conduire le raisonnement de la façon suivante : P_2 est nul pour $x = 0$; développons-le en série de Mac Laurin; nous aurons en nous limitant au premier terme

$$P_2 = \left(\frac{dP_2}{dx}\right)_0 x,$$

d'où

$$\frac{\Delta P_2}{P_2} = \frac{\Delta x}{x}.$$

En portant dans l'équation de Duhem-Margules et négligeant Δx devant l'unité, on obtient immédiatement

$$\frac{\Delta P_1}{F_1} + \Delta x = 0.$$

tités finies :

$$\frac{dP_2}{dx} = P + \frac{dP}{dx}.$$

On aurait de même au voisinage du point A′

$$\frac{dP_1}{dx} = P + \frac{dP}{d(1-x)}.$$

Ces deux équations font, pour ainsi dire, pendant à la loi de Raoult. Elles permettent de construire les tangentes aux extrémités A et A′ des courbes de pressions partielles, tandis que la loi de Raoult donne, comme nous l'avons vu, les tangentes aux extrémités C et C′.

Pour effectuer cette construction, menons les tangentes en C et C′ à la courbe P. La tangente en C coupe l'axe A′C′ en un point T, la tangente en C′ coupe l'axe AC en un point T′. On joint AT, A′T′. Ce sont les tangentes cherchées. Vérifions-le, par exemple, pour la tangente au point A.

L'équation de la tangente CT est

$$y = P + \frac{dP}{dx}x;$$

l'équation de la tangente à construire est

$$y = \frac{dP_2}{dx}x.$$

Lorsque $x = 1$, on a

$$\frac{dP_2}{dx} = P + \frac{dP}{dx}.$$

Le point T est donc bien un point commun aux deux tangentes et la construction se trouve vérifiée.

9. Cas des mélanges multiples. — Démontrons maintenant la loi de Raoult-Linebarger-Zawidzki-Dolezalek étendue aux mélanges multiples.

Soit un solvant 1 dans lequel nous dissoudrons de petites quantités de deux corps 2 et 3. Soit x le nombre de molécules du corps 1 pour 1^{mol} du mélange, soient y et z les nombres analogues correspondant aux corps 2 et 3. On aura, en vertu de l'équation démontrée page 52,

$$x \frac{dP_1}{P_1} + y \frac{dP_2}{P_2} + z \frac{dP_3}{P_3} = 0$$

avec

$$x + y + z = 1.$$

Si les corps 2 et 3 sont en petites quantités, on peut faire un raisonnement analogue à celui que nous avons fait dans le cas d'un seul corps dissous et l'on arrive à l'équation

$$\frac{F_1 - P_1}{F_1} = y + z.$$

10. Discussion de la loi de Raoult. — Le fait qu'on peut démontrer la loi de Raoult est intéressant parce qu'il montre le degré de validité de cette loi et sa véritable signification.

Si l'on examine, en effet, toutes les hypothèses faites pour arriver à cette démonstration, on reconnaît que, en plus des principes de la Thermodynamique, il a fallu supposer :

1° Que la densité des composants dans la phase vapeur est négligeable devant leur densité dans la phase liquide;

2° Que les vapeurs des composants obéissent à la loi moléculaire des gaz.

De ces deux hypothèses, la première ne peut être douteuse que dans le cas des solutions gazeuses. Dans le cas de la solution d'un gaz peu soluble, elle est même certainement inexacte; mais, si l'on met à part ce cas extrême, on peut la considérer comme exacte.

Reste la seconde hypothèse. La vapeur de chaque cons-

tituant à la température du système et sous la pression nécessaire pour la maintenir en équilibre lorsqu'elle se trouve en relation avec le système à travers une paroi perméable seulement à cette vapeur, obéit-elle toujours à la loi moléculaire des gaz? On sait que, dans le cas d'un gaz dissociable ou polymérisable, il n'en est pas ainsi et dans ce cas, nécessairement, la loi de Raoult devient elle-même inexacte.

Inversement, si l'on constate que la loi de Raoult est inexacte, on peut en déduire avec certitude que l'un au moins des composants a une densité de vapeur anormale.

Dans le cas, par exemple, d'une solution saline aqueuse, comme la vapeur d'eau est normale, le fait d'une dissociation en solution implique nécessairement une dissociation de la vapeur du sel.

On voit que la théorie thermodynamique permet de relier deux phénomènes en apparence très éloignés, d'une part la dissociation d'un sel dans un solvant donné, d'autre part sa dissociation à l'état de vapeur très diluée en équilibre à la même température avec le système à travers une paroi perméable à cette vapeur seule.

De ce qui précède découlent des conséquences importantes que nous allons maintenant examiner.

11. Le solvant a une densité de vapeur anormale. — Considérons d'abord la dissolution d'un corps normal dans un solvant anormal. La loi de Raoult doit être en défaut. C'est ce que vérifient les expériences de Raoult et Recoura sur les solutions dans l'acide acétique et l'acide formique.

Mais si, dans l'expression de la loi de Raoult, on fait intervenir, non plus le *poids moléculaire chimique* du solvant, c'est-à-dire celui déterminé par les méthodes chimiques, mais son *poids moléculaire physique*, tel qu'il est déterminé par la mesure de la densité de vapeur,

on retombe sur une loi exacte. C'est bien ce qu'ont vérifié les auteurs précédents. La formule qu'ils proposent et où figure le rapport de la densité de vapeur réelle du solvant à sa densité théorique est, en effet, identique à celle que l'on obtiendrait en faisant, dans la loi primitive, la substitution que nous venons d'indiquer.

En somme, on peut dire que la formule reste la même, que le solvant ait ou n'ait pas une densité de vapeur normale. Il faut seulement se souvenir que c'est le *poids moléculaire physique*, c'est-à-dire celui déterminé par la mesure de la densité de vapeur, qui doit intervenir. En principe, on devrait mesurer la densité de la vapeur en équilibre avec la solution. En fait, ni la pression ni la température n'influent beaucoup sur le degré d'association ou de dissociation des molécules et la densité de vapeur par les méthodes ordinaires suffit, en général.

12. Le corps dissous a une densité de vapeur anormale. — Il n'en est plus de même quand c'est le corps dissous qui est anormal. La pression de la vapeur du corps dissous en équilibre avec la solution est, en effet, extrêmement petite puisque la solution est très diluée. Il est clair qu'une mesure de densité de vapeur opérée à la façon ordinaire ne renseigne que fort mal sur l'état moléculaire dans cet état d'extrême dilution. En particulier, dans le cas d'un sel solide, non volatil, dissous, la vapeur de ce sel, déjà inappréciable en solution saturée, se trouve en dehors de toute étude expérimentale en présence d'une solution diluée. Mais c'est alors l'étude cryoscopique et tonométrique qui peut nous renseigner sur l'état moléculaire de cette vapeur.

Si cette étude nous conduit à donner au corps dissous un poids moléculaire plus faible que celui donné par les chimistes, nous dirons non pas, comme on le dit généralement, que le corps dissous est dissocié *dans la solution*,

mais que *sa vapeur*, à l'état d'extrême dilution et à la température de l'expérience, est dissociée. Si le poids moléculaire que nous trouvons est plus fort que le poids moléculaire chimique, nous dirons que la vapeur du corps dissous est associée. Cela entraîne des conséquences fort importantes. On voit déjà que le solvant n'a plus d'action chimique directe : l'état moléculaire du corps à l'état de vapeur diluée détermine complètement sa façon de se comporter vis-à-vis d'un solvant quelconque. Le solvant n'intervient que pour modifier la pression de cette vapeur.

Considérons un sel non dissous. La vapeur qui surmonte ce sel est, ou normale, ou associée, ou dissociée. Si elle est dissociée, la dissociation s'accompagnant d'une variation de volume positive ou nulle, cette vapeur sera dissociée *a fortiori* lorsqu'on diminuera la pression. Ce sel doit alors nécessairement se comporter comme dissocié dans un solvant quelconque. D'après les renseignements que m'a obligeamment communiqués M. Lespiau, cela semble être le cas des iodures qui sont dissociés dans tous les solvants.

Si le sel a une densité de vapeur normale, une diminution de pression peut provoquer la dissociation. Ce sel se comportera comme normal dans les solvants où il est peu soluble et pourra être dissocié dans ceux où il est très soluble. Ce serait le cas de certains sels minéraux qui, dissociés en solution diluée dans l'eau, se montrent peu ou pas dissociés dans les solvants organiques qui les dissolvent à peine.

Si enfin le sel a une densité de vapeur indiquant une association, on pourra s'attendre, suivant le solvant, soit à une association, soit à un poids moléculaire normal, soit même à une dissociation. Mais toujours le sel aura une tendance à la dissociation d'autant plus grande qu'il sera plus soluble dans le solvant dans lequel on l'étudie. Le fait que beaucoup de sels sont dissociés dans l'eau s'explique-

rait ainsi par le grand pouvoir de dissolution de ce corps.

L'expérience justifie d'ailleurs cette manière de voir. Témoin le passage suivant extrait d'un livre tout récemment paru [1] :

« Crompton's views have been extended by the writer [2], who has indicated that a substance is associated, as a rule, only in the solvents in which its solubility is rather limited. Thus speaking broadly, hydroxyl containing substances, amides and their derivatives, oximes, nitriles and salts are but slightly soluble in the hydrocarbons and their halogen derivatives, in which association is exhibited. »

Une bonne vérification expérimentale des idées précédentes résulte encore des expériences de Zawidzki sur les mélanges d'acide acétique avec différents liquides ayant une densité de vapeur normale. La densité de vapeur de l'acide acétique qui est très anormale a été étudiée par divers expérimentateurs. Gibbs a déduit de leurs mesures une formule donnant cette densité en fonction de la température et de la pression.

En utilisant cette formule, Zawidzki a montré que les mélanges d'acide acétique et de benzène et d'acide acétique et de toluène suivent la loi de Duhem-Margules (et par conséquent, pour les solutions diluées, la loi de Raoult), à condition de remplacer dans les formules le poids moléculaire chimique de l'acide acétique par son poids moléculaire physique déduit de la densité de vapeur.

Zawidzki ne semble pas avoir compris tout l'intérêt de cette constatation qu'il suffit, en somme, de généraliser pour arriver à la théorie énergétique de la dissociation dans les solutions.

Voici encore une conséquence curieuse de cette théorie :

---

(1) TURNER, *Molecular Association*, 1915, p. 102.

(2) PEDDLE and TURNER, *Trans. Chem. Soc.*, t. XCIX, 1911, p. 685.

Considérons une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. On sait qu'une telle solution, étudiée par la cryoscopie, donne des abaissements anormaux manifestant une dissociation. L'acide chlorhydrique, à la température ordinaire, sous faible pression, est donc dissocié. Mais l'acide chlorhydrique est un gaz formé sans condensation et n'est pas dissocié sous la pression ordinaire. Pour expliquer qu'une diminution de pression le dissocie il faut admettre que, sous faible pression, les molécules d'un, au moins, des gaz qui le constituent deviennent monoatomiques.

On retrouve ainsi, par une voie différente, un résultat auquel nous étions déjà arrivés dans le Chapitre III.

En somme, la théorie précédente constitue une nouvelle façon d'envisager les solutions. Les premiers résultats que nous avons obtenus permettent d'espérer que l'on pourra, de ce nouveau point de vue, découvrir, entre certains faits, des relations qui jusqu'alors étaient restées inaperçues.

La théorie des ions, si importante qu'elle soit, ne peut être considérée comme rendant inutile tout effort parallèle. La voie que nous suivons est nettement différente. Avec la façon de voir d'Arrhénius on fixe exclusivement son attention sur la solution elle-même et l'on s'inquiète de sa conductibilité électrique. Ce sont les vapeurs qui intéressent particulièrement la théorie énergétique et les propriétés électriques sont, du moins jusqu'ici, en dehors de son champ d'action.

Les théories diffèrent d'ailleurs surtout par leurs méthodes et l'on trouve encore ici en opposition l'Énergétique et l'Atomisme. C'est de l'antagonisme éternel de ces deux tendances que jaillira peu à peu la lumière. L'intérêt de la Science exige qu'aucune des deux ne soit abandonnée et qu'elles progressent toujours parallèlement.

La multiplicité des points de vue augmente la probabilité des découvertes. L'effort commun des chercheurs est plus

productif si, au lieu de se placer tous en un même point et de regarder tous dans le même sens, ils s'espacent, se laissent guider par leur tempérament et leur intuition, essayent simultanément des voies différentes et contrôlent mutuellement leurs aperçus.

Les efforts dans le sens de l'Énergétique ne doivent pas être moindres que les efforts dans le sens de l'Atomisme.

Le désir légitime d'aller vite excuse l'empressement de beaucoup à abandonner un terrain difficile à l'annonce de la découverte d'un filon qui suscite plus d'espoirs.

Agir ainsi est souvent dans l'intérêt des chercheurs, mais ce n'est pas toujours dans l'intérêt de la Science. Il est bon que de plus obstinés restent dans les galeries abandonnées et s'efforcent encore de les faire progresser.

Le bon chasseur n'est pas celui qui trouve du gibier dans un terrain neuf, mais celui qui en découvre là où d'autres sont passés sans rien voir.

Il ne faut pas d'ailleurs oublier que, dans la voie de l'Énergétique, tout résultat acquis reste définitivement acquis, tandis que les autres théories, plus audacieuses et plus incertaines, réservent parfois des surprises.

J'ai la conviction profonde que l'Énergétique, considérée par certains comme démodée sinon épuisée, n'en est encore qu'à sa période de début.

Si les chercheurs connaissent la mode et se soumettent volontiers à ses volontés capricieuses, la Science, elle, ne la connaît pas. Elle est une dans le temps et dans l'espace. C'est la négation même du caprice.

Nous allons maintenant, en appliquant toujours la méthode générale qui nous a servi jusqu'ici, arriver à deux théorèmes importants.

13. Théorème de la phase gazeuse. — *Lorsqu'un système, comprenant un nombre de phases au moins égal à deux, comporte une phase gazeuse qui n'est*

fournie que par les vapeurs de composants contenus dans une autre phase, liquide ou solide, on peut, dans l'équation différentielle relative à cette autre phase, remplacer par zéro la différentielle de la pression totale.

Munissons, en effet, le système de parois semi-perméables laissant passer, à l'état gazeux, les p composants constituant la phase gazeuse. Nous aurons pour cette phase, en appliquant toujours la même méthode et conservant les mêmes notations,

$$(1)\quad dP = S\,dT + M_1 V_1\,dP_1 + M_2 V_2\,dP_2 + \ldots + M_p V_p\,dP_p.$$

Par hypothèse, il existe une autre phase, liquide ou solide, contenant les p composants de la première phase et pouvant contenir, en outre, $n-p$ autres composants non volatils. Mettons des parois semi-perméables laissant passer les p composants volatils à l'état gazeux et les $n-p$ composants non volatils à l'état liquide ou solide. L'équation différentielle correspondante sera

$$(2)\quad dP = S'\,dT + M'_1 V_1\,dP_1 + M'_2 V_2\,dP_2 + \ldots \\ + M'_p V_p\,dP_p + M'_{p+1} V'_{p+1}\,dP'_{p+1} + \ldots + M'_n V'_n\,dP'_n.$$

En retranchant (1) de (2) nous obtenons

$$0 = (S' - S)\,dT + (M'_1 - M_1) V_1\,dP_1 + (M'_2 - M_2) V_2\,dP_2 + \ldots \\ + (M'_p - M_p) V_p\,dP_p + M'_{p+1} V'_{p+1}\,dP'_{p+1} + \ldots + M'_n V'_n\,dP'_n.$$

Mais, en général, d'une part, les volumes spécifiques dans la phase vapeur sont très grands par rapport aux volumes spécifiques dans la phase liquide. On peut donc négliger les M devant les M'. D'autre part, la variation d'entropie correspondant au mélange de l'unité de volume dans la phase gazeuse est très petite devant la même quantité correspondant à la phase liquide. On peut donc

écrire

$$o = S'dT + M'_1 V_1 dP_1 + M'_2 V_2 dP_2 + \ldots + M'_p V_p dP_p + M'_{p+1} V'_{p+1} dP'_{p+1} + \ldots + M'_n V'_n dP_n.$$

Cette équation n'est autre que l'équation (2) où l'on a fait $dP = o$. Le théorème est donc démontré.

A titre d'exemple, considérons un mélange de deux liquides surmonté de la vapeur mixte. L'équation différentielle relative à la phase liquide

$$dP = S'dT + M'_1 V_1 dP_1 + M'_2 V_2 dP_2$$

se réduira à

$$o = S'dT + M'_1 V_1 dP_1 + M'_2 V_2 dP_2.$$

Si la phase liquide contenait, en outre, des corps solides dissous non volatils, l'équation relative à cette phase serait

$$dP = S'dT + M'_1 V_1 dP_1 + M'_2 V_2 dP_2 + M'_3 V''_3 dP''_3 + \ldots,$$

qui se réduirait à

$$o = S'dT + M'_1 V_1 dP_1 + M'_2 V_2 dP_2 + M'_3 V''_3 dP''_3 + \ldots.$$

En somme, on voit que tout se passe, à peu près, comme si la pression totale ne variait pas.

On peut dire encore, et cela nous servira pour la démonstration du théorème qui va suivre, que le terme dP est négligeable devant les termes

$$M'_1 V_1 dP_1, \quad M'_2 V_2 dP_2, \quad \ldots, \quad M'_n V'_n dP'_n.$$

14. Théorème des corps solides en excès. — *Considérons un système comprenant une phase liquide, laquelle contient des composants volatils et des composants non volatils. Supposons :*

1° *Qu'il existe, en outre, une phase gazeuse formée uniquement par les composants volatils de la phase*

liquide (cela revient, en somme, à supposer que la phase gazeuse ne contient pas de gaz insolubles);

2° *Que les composants non volatils sont dissous à saturation dans la phase liquide et forment, chacun, à l'état pur, une phase solide.*

Je dis qu'on peut négliger, dans l'équation relative à la phase liquide, les termes relatifs aux composants non volatils.

Convenons d'affecter des indices 1, 2, ..., p les corps volatils.

Munissons le système de parois laissant passer ces p composants à l'état de vapeur et de parois laissant passer les $n-p$ composants non volatils à l'état solide. Nous aurons d'après le théorème précédent, pour la phase liquide,

$$0 = S' dT + M'_1 V_1 dP_1 + M'_2 V_2 dP_2 + \ldots + M'_p V_p dP_p + M'_{p+1} V''_{p+1} dP''_{p+1} + \ldots + M'_n V''_n dP''_n.$$

D'autre part, puisque chaque composant non volatil constitue à lui seul une phase solide et que nos parois laissent passer le composant également à l'état solide, les équations relatives aux $n-p$ phases solides se réduisent à

$$dP = dP''_{p+1},$$
$$dP = dP''_{p+2},$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

On peut donc écrire

$$0 = S' dT + M'_1 V_1 dP_1 + M'_2 V_2 dP_2 + \ldots + M'_p V_p dP_p + (M'_{p+1} V''_{p+1} + M'_{p+2} V''_{p+2} + \ldots + M'_n V''_n) dP.$$

Mais, d'une part, la masse d'un corps solide dissous dans l'unité de volume d'un liquide est toujours plus petite que la masse spécifique du solide non dissous. Les produits $M' V''$ sont donc toujours inférieurs à l'unité.

D'autre part, d'après le théorème précédent, dP est négligeable. L'équation se réduit donc à

$$o = S'dT + M'_1 V_1 dP_1 + M'_2 V_2 dP_2 + \ldots + M'_p V_p dP_p.$$

Appliquons notre théorème au cas simple d'un mélange de deux liquides 1 et 2 surmontés de la vapeur mixte et saturés d'un nombre quelconque de corps non volatils formant chacun une phase solide. Nous aurons, à température constante,

$$o = M'_1 V_1 dP_1 + M'_2 V_2 dP_2.$$

C'est la même équation que celle trouvée page 53 pour les mélanges binaires ([1]).

Voilà une conclusion assez inattendue.

Supposons que nous ayons, par exemple, à résoudre le problème suivant :

On donne un mélange d'eau et d'alcool. Ce mélange contient, dissous à saturation, n corps non volatils (sucre, chlorure de sodium, urée, etc.). Ces corps forment n phases solides distinctes en contact avec la solution. Le système étant bivariant, il doit exister, si l'on maintient la température constante, une relation entre les pressions partielles de l'eau et de l'alcool.

C'est cette relation que l'on demande d'établir.

Voilà un problème qui semble d'une complexité inextricable.

La solution, pourtant, est aussi simple que si l'on était en présence d'un mélange binaire. Elle est donnée par la même relation.

([1]) Si les liquides ont des densités de vapeur normales, l'équation précédente se ramène à la loi de Duhem-Margules.

Il en résulte que cette loi, et par conséquent aussi la loi de Raoult qui, comme nous l'avons vu, n'en est qu'un cas particulier, sont encore applicables en présence de solides dissous à saturation.

Peut-on en conclure que tout se passe comme si les composants solides n'existaient pas? Non, car M'_1 et M'_2 varient du fait de la présence des corps dissous; les pressions P_1 et P_2 également ne sont plus les mêmes. Mais ce qu'il y a de remarquable et d'inattendu, c'est que la relation différentielle, qui relie les deux pressions partielles, conserve absolument la même forme.

C'est ce théorème que je me suis proposé de vérifier dans la partie expérimentale de ce travail.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

CHAPITRE VII.

Premières expériences.

Je me suis proposé d'étudier expérimentalement les mélanges dans le but particulier de vérifier le théorème des corps solides dissous à saturation.

Je me suis borné au cas où le système contient seulement deux composants volatils et où la température reste constante.

La technique est alors la même que celle qui correspond à l'étude des mélanges binaires, à température constante. Elle consiste :

1° A mesurer la pression de vapeur totale;

2° A déterminer la composition de la phase vapeur pour en déduire, par application de la loi du mélange des gaz parfaits, les pressions partielles des deux composants volatils.

Je crois avoir essayé, dans une longue suite d'essais

préliminaires, à peu près toutes les méthodes possibles :

1° *Méthode dynamique et distillation par différence de température.* — J'ai fait des essais avec un appareil très analogue à celui employé par Zawidzki (*Zeit. f. phys. Chem.*, t. XXXV, 1900, p. 129).

Le dispositif consiste à placer dans un thermostat une chaudière contenant le mélange à étudier. Cette chaudière est reliée, d'une part à un condenseur permettant de recueillir les distillats, d'autre part à une pompe et à un manomètre permettant de faire varier et de mesurer la pression.

On prend soin d'éviter les retards à l'ébullition.

On mesure ainsi la pression totale de la vapeur par une méthode dynamique.

Par l'analyse des distillats on peut ensuite calculer les pressions partielles des composants en assimilant les deux vapeurs à des gaz parfaits.

Après avoir essayé ce procédé avec plusieurs couples de mélanges liquides (eau-acide acétique; éther-acétone, etc.), je n'ai pas tardé à reconnaître qu'il présentait un grave défaut :

La chaudière étant reliée constamment au condenseur, le liquide dont on mesure la pression d'ébullition est en train de distiller. Il est donc soumis à une cause refroidissante, sa température baisse. Ce ne serait pas grave si elle baissait uniformément dans toute la masse, mais, comme il s'agit de saisir le moment où commence l'ébullition, le liquide n'est pas agité par l'ébullition, sa température n'est pas constante en tous les points, d'où des erreurs très notables.

2° *Méthode statique : analyse optique de la vapeur.* — J'ai essayé, ensuite, d'analyser le mélange de vapeurs en mesurant son indice.

Pour cela, j'ai utilisé deux tubes d'égale longueur,

fermés par des galets en verre. L'un communiquait avec la chambre d'un baromètre contenant, au-dessus du mercure, le mélange liquide. On pouvait donc, en aspirant l'air de l'appareil au moyen d'une trompe, remplir ce tube de la vapeur mixte.

L'autre tube, placé parallèlement au premier, contenait de l'air dont on pouvait faire varier et mesurer la pression. L'ensemble des deux tubes et du baromètre se trouvait dans un thermostat.

Les deux tubes étaient placés entre deux miroirs de Jamin comme dans le dispositif classique pour la mesure de l'indice d'un gaz.

On pouvait ainsi, d'une part, mesurer, au moyen du baromètre, la pression totale des deux vapeurs; d'autre part, déterminer la composition du mélange gazeux par la mesure de l'indice.

Ce procédé, très séduisant à cause de la grande précision dont il est susceptible, s'est montré, à l'usage, d'une grande difficulté d'application. Même avec des mélanges de vapeurs d'indices très différents (éther et sulfure de carbone) je n'ai guère obtenu que des résultats discordants.

Un chercheur allemand, Cunaeus [1], qui a essayé également d'employer une méthode optique pour étudier les mélanges binaires, a rencontré aussi des déboires qu'il attribue à ce fait qu'une mince couche de liquide doit se déposer sur les galets. Je ne saurais dire si cette explication est exacte.

3° *Méthode statique. Analyse chimique de la vapeur.* — J'ai essayé, alors, d'analyser chimiquement le mélange de vapeurs comme on le fait d'un mélange de gaz.

Ce procédé a ceci d'intéressant qu'il permet de mesurer

---

[1] *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XXXVI, 1902, p. 232.

directement les pressions partielles des composants ce qui vaut, évidemment, mieux que de les calculer en assimilant les vapeurs à des gaz parfaits. De plus, la technique est assez simple.

Il suffit de recueillir, dans une éprouvette, la vapeur mixte et d'introduire ensuite des corps absorbant totalement soit l'un, soit l'autre des composants.

Malheureusement, quel que soit le couple de liquides employé, on n'est jamais sûr que l'absorption d'une des vapeurs soit totale ou, qu'au contraire, l'autre vapeur ne soit, également, partiellement entraînée.

Ce procédé n'est donc pas précis. Néanmoins, il serait à recommander, par exemple, pour une expérience de cours alors que la précision de la mesure importe peu et que, ce qu'il faut surtout, c'est une expérience rapide et démonstrative donnant un résultat net et visible pour un nombreux auditoire.

J'ai obtenu des résultats acceptables avec des mélanges d'éther et de CS^2 (absorption de la vapeur de CS^2 par l'alcool potassé).

4° *Méthode statique. Distillation par différence de pression.* — Je suis alors revenu à la méthode de la distillation et analyse des distillats, mais en employant une distillation isotherme et la méthode statique pour mesurer la pression totale.

Le mélange liquide était d'abord placé au-dessus du mercure d'une chambre barométrique. Des précautions spéciales étaient prises pour éviter toute trace d'air. On mesurait ainsi la pression totale par une méthode statique. Ensuite, on siphonnait la vapeur mixte dans une seconde chambre barométrique où elle était liquéfiée par compression, puis finalement recueillie et analysée.

L'ensemble de l'appareil était placé dans un grand cylindre en verre rempli d'eau, ce qui avait pour but de

maintenir la température constante tout en permettant les visées au cathétomètre.

J'ai utilisé successivement trois appareils basés sur le précédent principe.

J'ai effectué, avec le premier, de longues séries de mesures portant sur les mélanges d'éther et de sulfure de carbone, d'éther et de chloroforme et les solutions saturées de corps solides dans ces liquides.

J'effectuais l'analyse des distillats en mesurant leurs indices.

J'ai fini par penser qu'il s'introduisait dans mes mesures une erreur systématique qui était la suivante :

Pendant la distillation, la vapeur est empruntée à la couche supérieure de liquide; cette couche s'appauvrit rapidement en éther, liquide le plus volatil, et bientôt, ce qui distille c'est un mélange moins riche en éther que le mélange sous-jacent. L'ébullition agite pourtant le liquide, mais cette agitation n'est peut-être pas suffisante pour supprimer l'effet que j'indique.

J'ai imaginé alors, successivement, deux appareils basés sur le même principe que le précédent, mais permettant en outre l'agitation du liquide pendant la distillation.

Les appareils ainsi réalisés étaient forcément compliqués. L'obligation où l'on était de les faire en verre pour permettre les visées au cathétomètre les rendait fragiles. Après plusieurs accidents, je les ai définitivement abandonnés.

5° *Méthode statique. Distillation par différence de température.* — Je suis alors revenu à la distillation par différence de température qui a l'avantage d'être la plus simple, mais en effectuant la mesure de la pression de la vapeur par une méthode statique.

Voici la description de l'appareil avec lequel j'ai

effectué des mesures sur des mélanges d'alcool et d'eau saturés de chlorure de sodium et de sucre.

Un premier récipient R (*fig.* 4), en verre, renferme le

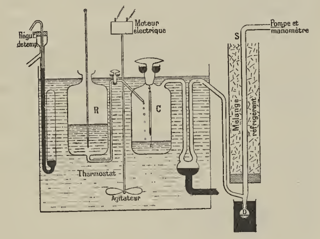


Fig. 4.

mélange à étudier. Ce récipient communique, par un tube partant du fond du récipient et muni d'un robinet en verre noyé dans le mercure, avec un autre récipient C à peu près identique qui est la chaudière.

Ce second récipient est fermé à sa partie supérieure par un bouchon en verre noyé dans le mercure auquel est suspendu un thermomètre.

La communication avec le condenseur S se fait par l'intermédiaire d'un tube en U contenant du mercure dont on peut régler le niveau en abaissant ou élevant un réservoir extérieur. On réalise ainsi l'équivalent d'un robinet sans graisse, parfaitement étanche, permettant d'isoler la chaudière du condenseur ou de les laisser communiquer. Dans le cas où l'obturation est réalisée, la différence de niveau dans les deux branches donne la différence de pression entre la chaudière et le condenseur.

L'ensemble du récipient R, du tube de jonction avec la chaudière C, de la chaudière C elle-même et du tube en U, se trouve dans un thermostat chauffé au gaz, muni d'un agitateur électrique et d'un régulateur automatique de température.

Le condenseur S, placé naturellement en dehors du thermostat, est formé d'un simple tube en verre soudé au reste de l'appareil et muni, à sa partie inférieure, d'une boule D reliée au tube par un rodage. C'est dans cette boule qu'on recueille les distillats.

Pour éviter les rentrées d'air on peut, à volonté, noyer la boule et le rodage dans un bain de mercure.

Un manchon enveloppant le tube et contenant un mélange réfrigérant provoque la condensation des vapeurs.

Le tube est relié, à sa partie supérieure, à un manomètre et à une trompe à eau.

Voici alors comment on opère :

On place dans le récipient R le liquide à étudier. Lorsque ce liquide a atteint la température du thermostat, ce dont on s'assure au moyen d'un thermomètre plongé à demeure dans le liquide, on commence par établir la communieation entre la chaudière et le condenseur. Il suffit, pour cela, d'abaisser le réservoir à mercure de façon à abaisser le niveau du mercure dans le tube en U jusqu'à ce que la communication soit dégagée. En fermant ensuite, au moyen d'une pince, le tube de caoutchouc reliant le tube en U au réservoir à mercure, on est sûr que le niveau du mercure ne bougera pas, quelle que soit la pression dans l'appareil.

Cela fait, on ouvre légèrement le robinet faisant communiquer le récipient R et la chaudière C. Le liquide tombe goutte à goutte en émettant lentement des vapeurs qui passent, sans se condenser, dans le tube en U puisque celui-ci est à la température du thermostat, mais qui se

condenseront dans le tube S et s'écouleront, à l'état liquide, dans la boule D.

Par cette méthode, la surface d'évaporation se trouve constamment renouvelée et le distillat finalement recueilli se trouve avoir été emprunté à toute la masse du liquide. On arrive ainsi, mieux que par une agitation, à éviter la cause d'erreur signalée plus haut.

J'ajoute que la quantité de vapeur ainsi extraite était toujours petite par rapport à la quantité de liquide introduite dans la chaudière : 5^{cm^3} de distillat pour 200^{cm^3} de liquide.

Dans ces conditions et étant donnée la lenteur de l'opération, le liquide ne subit pas de refroidissement sensible.

Lorsque le liquide du récipient R est complètement écoulé, on verse, dans ce récipient, quelques gouttes de mercure et, au moment où ces gouttes passent dans le robinet, on ferme celui-ci. L'étanchéité est ainsi complètement assurée.

On va maintenant mesurer la pression totale de la vapeur.

Pour cela, on commence par produire une légère dépression dans l'appareil. Le liquide bout, son ébullition étant facilitée par une cloche de Gernez suspendue au thermomètre. Cette ébullition, d'ailleurs courte, a pour but de débarrasser le liquide des dernières traces d'air.

On intercepte alors, au moyen du mercure, la communication entre la chaudière et le condenseur, et il n'y a plus qu'à attendre que la température du liquide, qui s'est refroidi inégalement pendant l'ébullition, reprenne la température du thermostat.

La lecture au cathétomètre, d'une part du manomètre, d'autre part de la dénivellation dans le tube en U, donne la pression par une méthode, on le voit, purement statique.

En fait, il serait fastidieux et inutile d'attendre que la

température redevienne *exactement* celle du thermostat. Lorsqu'on constate que la pression ne monte plus sensiblement, on fait simultanément la lecture de la pression et celle du thermomètre de la chaudière.

La mesure de la dénivellation dans le tube en U se trouve compliquée du fait que le thermostat est en métal et, par conséquent, opaque. On a tourné la difficulté en disposant un système de deux miroirs plans à 45°, l'un plongé dans le thermostat, l'autre placé au-dessus. On obtient ainsi une image droite et verticale du tube en U, et c'est sur cette image qu'on pointe la lunette d'un cathétomètre.

Pour éviter toute erreur provenant du mauvais réglage des miroirs, il est utile de faire des expériences préalables :

1° en mettant en relation la chaudière et le condenseur avec l'atmosphère. La dénivellation devrait être alors nulle. Lorsqu'elle ne l'est pas c'est que les miroirs ont été mal réglés, d'où une correction de zéro.

2° en plaçant le long du tube en U une règle graduée. La mesure de la distance de deux divisions au cathétomètre donne le facteur correctif à apporter dans la mesure de la dénivellation.

Mon appareil était construit lorsque parut dans le *Zeits. f. phys. Chem.* un article où se trouve décrit un appareil présentant avec le mien quelque analogie [1]. L'auteur s'est également rendu compte de la nécessité d'agiter le liquide soumis à la distillation. Il y arrive par un procédé assez compliqué, très différent du mien. La chaudière et le condenseur peuvent aussi, dans son appareil, être séparés par un tube en U contenant du mercure, mais cela n'a pour but que de permettre l'arrêt, à volonté, de la

[1] M. Wrewsky, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. LXXXI, 1912, p. 1.

distillation. La mesure de la pression reste encore une méthode dynamique.

Analyse des distillats. — Les distillats étaient recueillis dans de petits flacons bouchés à l'émeri. Leur composition se déduisait d'une mesure de densité effectuée au moyen d'un pyknomètre.

Au lieu du pyknomètre classique d'Ostwald, j'ai utilisé un pyknomètre d'un maniement plus commode.

Les deux tubes, celui par lequel on aspire le liquide et celui par où il pénètre, présentent une graduation de telle sorte qu'il est inutile d'amener le liquide à un trait de repère connu. L'appareil ayant été jaugé ainsi que la graduation (le volume total était d'environ 6^{cm^3}), on mesure, sur l'appareil, le volume du liquide. La pesée donne sa masse. On en déduit sa densité.

Bien entendu, il faut connaître la température. Les pesées étaient effectuées dans une chambre tournée au Nord. Les liquides séjournaient, avant la mesure, quelques heures dans la cage de la balance et la température du liquide était prise immédiatement après la mesure.

Pour passer de la densité à la composition, j'ai utilisé les Tables de Mendeleef.

Résultats des mesures. — Malgré toutes les précautions prises et les perfectionnements réalisés, les résultats n'ont pas encore été complètement satisfaisants. J'ai trouvé avec la loi théorique des écarts atteignant parfois 10 pour 100. J'ai d'abord incriminé l'appareil et c'est pourquoi j'ai changé encore une fois de mode opératoire. Mais j'ai reconnu par la suite que c'est surtout la méthode de comparaison des résultats expérimentaux aux résultats théoriques qui était mauvaise. La méthode que j'avais employée jusqu'alors consistait à construire les courbes expérimentales des pressions partielles en fonction de la

composition du mélange, à mesurer sur ces courbes les coefficients angulaires des tangentes et à comparer leur rapport à la valeur calculée par application du théorème des corps solides en excès. Cette méthode est acceptable dans le cas où les coefficients angulaires sont élevés mais, lorsque ces coefficients angulaires sont faibles (et c'est le cas précisément avec les mélanges d'alcool et d'eau pour les concentrations moyennes), la moindre erreur absolue commise dans leur mesure entraîne une erreur relative importante et les résultats deviennent mauvais.

La méthode que j'ai employée dans mes mesures définitives est toute différente. J'ai construit, par le procédé exposé dans le Chapitre précédent, les courbes théoriques des pressions partielles et j'ai comparé aux valeurs données par ces courbes les valeurs expérimentales. Ce procédé, plus simple, au fond, que le précédent, est bien préférable. Voici une comparaison qui fera bien comprendre la différence des deux méthodes. Supposons que nous voulions vérifier l'équation de Clapeyron. Si nous utilisons un liquide dont la tension de vapeur varie peu avec la température, la mesure directe sur la courbe du rapport $\frac{dP}{dT}$ ne pourra se faire qu'avec peine et sans précision. Une meilleure méthode de vérification de la formule consistera, partant d'un point expérimental, à construire, au moyen des $\frac{dP}{dT}$ calculés, une courbe théorique et à comparer les valeurs théoriques ainsi déterminées aux points expérimentaux.

En somme, la première méthode est une vérification directe de l'équation différentielle; la seconde est la vérification de l'équation intégrale correspondante.

Voici maintenant la description du dispositif expérimental qui m'a servi pour mes mesures définitives.

CHAPITRE VIII.

Mesures définitives.

L'appareil qui m'a servi pour mes mesures définitives est en réalité un ensemble de deux appareils absolument distincts. L'un sert à mesurer les tensions de vapeur, l'autre permet d'obtenir des distillats. Chacun de ces deux appareils est consacré à sa tâche particulière et il est constitué pour remplir cette tâche aussi bien que possible. Au lieu d'un seul appareil compliqué, deux appareils simples, faciles à laver et très maniables.

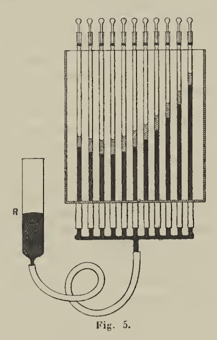


Fig. 5.

Appareil pour la mesure des pressions. — Il se compose de 11 tubes de verre disposés verticalement les uns à côté des autres dans un thermostat dont deux faces

verre rodés à l'émeri et noyés dans du mercure pour en assurer l'étanchéité.

Cet appareil permet de construire la courbe de tension de vapeur d'un mélange de deux liquides, purs ou contenant un corps solide dissous à saturation.

Pour construire, par exemple, la courbe éther-sulfure de carbone, on commence par préparer une série de 11 flacons contenant : le premier de l'éther pur, le second un mélange de 9^{mol} d'éther pour 1^{mol} de CS^2, le troisième un mélange de 8^{mol} d'éther pour 2^{mol} de CS^2, et ainsi de suite jusqu'au onzième qui contient du CS^2 pur.

Les flacons une fois préparés, on verse dans le thermostat de l'eau à une température un peu inférieure à la température d'ébullition du liquide le plus volatil (environ 32° dans le cas actuel). On enlève les bouchons des tubes et l'on élève le réservoir à mercure R jusqu'à ce que tous les tubes soient presque complètement remplis de mercure. On verse alors dans le premier tube un peu de liquide du premier flacon, on met le bouchon et l'on rend étanche par une goutte de mercure. On continue ensuite en remplissant chaque tube avec le liquide du flacon de même numéro d'ordre. Cela fait, on descend le réservoir R, les niveaux s'abaissent dans les tubes et les liquides se mettent à bouillir. Au bout d'un instant on remonte le réservoir R. Il se produit dans chaque tube une condensation, mais il reste une bulle d'air. On la chasse avec un peu du liquide avoisinant en soulevant un instant le bouchon. On répète plusieurs fois cette opération et l'on peut ainsi chasser bien plus énergiquement qu'à froid l'air dissous dans les liquides. Bientôt on observe le phénomène d'adhésion du liquide comme dans l'expérience bien connue des liquides tirés. Un léger choc sur le bouchon est nécessaire pour décoller le liquide. On peut alors laisser refroidir le thermostat. Lorsque la température devient constante, on la note, on repère au cathé-

tomètre les niveaux du mercure dans les tubes et dans le réservoir R et on lit la pression atmosphérique. Il reste une correction à effectuer. Le mercure dans chaque tube est, en effet, surmonté d'une hauteur de 3^{cm} ou 4^{cm} de liquide correspondant à une hauteur de quelques millimètres de mercure et, par conséquent, non négligeable.

En outre, il faut tenir compte :

1° des effets de la capillarité;

2° de la non-verticalité absolue de la glace à travers laquelle on vise;

3° des erreurs de réglage du cathétomètre.

Il suffit, pour effectuer d'un seul coup toutes ces corrections, de déboucher tous les tubes et de repérer tous les niveaux. La pression est alors partout la pression atmosphérique. La différence des niveaux du mercure dans un tube et dans le réservoir R donne donc immédiatement la correction correspondant à ce tube.

Les visées peuvent se faire aisément au $\frac{1}{10}$ de millimètre près. On voit que, parce qu'il y a quatre lectures (à cause de la correction) l'erreur absolue totale fortuite n'atteint pas $0^{mm},5$.

Malgré toutes les précautions prises pour éliminer l'air dissous, il subsiste encore la possibilité d'une erreur systématique additive due à la présence d'un peu d'air et dont l'ordre de grandeur est difficile à estimer.

L'eau du thermostat avait été soigneusement agitée et sa température donnée par un thermomètre au $\frac{1}{10}$ de degré permettant la mesure du $\frac{1}{50}$ de degré. Ce thermomètre avait été comparé à un thermomètre étudié par le Bureau international des Poids et Mesures.

Appareil pour obtenir les distillats. — Les mesures de tension de vapeur étant effectuées à la température ordinaire, les distillats devaient être obtenus en partant

opposées sont constituées par des glaces planes (*fig.* 5). Les 11 tubes sont reliés à leurs extrémités inférieures par des tubes de caoutchouc à un réservoir à mercure R; les extrémités supérieures sont fermées par des bouchons en d'un liquide se trouvant également à la température ordinaire. Il en est résulté une simplification : il n'était plus nécessaire de chauffer le tube de jonctiou de la chaudière au condenseur pour éviter une condensation partielle dans ce tube.

La chaudière est un ballon sphérique à deux orifices bouchés à l'émeri et rendus étanches par du mercure, permettant l'un le passage d'un thermomètre, l'autre l'introduction du mélange de liquides (*fig.* 6). Le bouchon qui

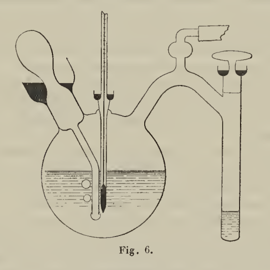


Fig. 6.

ferme ce dernier est muni d'un tube de verre qui sert de cloche de Gernez et facilite l'ébullition. La chaudière est soudée par un tube de verre coudé au condenseur, simple tube droit fermé par un bouchon noyé dans du mercure.

Au tube de jonction est soudé un tube à boule. C'est par là qu'on fait le vide.

Pour faire une expérience, on remplit la chaudière à moitié du mélange à étudier. Le liquide a ainsi une grande surface d'évaporation. Pendant la distillation, on agite constamment l'appareil, mais en évitant naturellement de projeter du liquide directement dans le condenseur.

La chaudière est placée dans un réservoir d'eau dont on règle la température de manière que le thermomètre de la chaudière indique toujours une température voisine de celle à laquelle les mesures de pression ont été faites.

Le condenseur plonge dans un mélange réfrigérant. Lorsqu'on a recueilli 4^{cm^3} ou 5^{cm^3} de distillat, on laisse rentrer l'air dans l'appareil, on débouche le condenseur et l'on recueille rapidement le liquide distillé avec une pipette. Ce liquide est conservé dans un petit flacon bouché à l'émeri.

Pour en déterminer la concentration, on mesure en même temps que sa densité, les densités de trois mélanges A, B, C de concentrations très voisines de celle que doit avoir le distillat : A un peu plus léger, C plus lourd, B de concentration juste égale à la concentration prévue par le calcul. On laisse reposer les quatre flacons (A, B, C et X celui contenant le distillat) pendant 1 heure dans la cage de la balance, puis on mesure les densités en commençant par A, puis X, puis B, puis C. Ces mesures s'effectuent rapidement au moyen d'un pyknomètre. On en déduit immédiatement, par intrapolation, la concentration inconnue.

Dans toutes mes expériences les distillats étaient des mélanges de liquides de densités très différentes (par exemple éther et sulfure de carbone). Il en résulte que la concentration du mélange inconnu se déduisait des densités avec une grande certitude.

CHAPITRE IX.

Résultats des mesures.

J'ai étudié 14 mélanges binaires de liquides volatils purs ou saturés d'un corps solide non volatil.

Pour huit de ces mélanges j'ai déterminé, avec les appareils décrits dans le précédent Chapitre, la courbe de pression de vapeur totale P et la composition des distillats. Les pressions partielles P_1 et P_2 des deux vapeurs étaient calculées par la loi d'Avogadro [1].

Les valeurs des pressions partielles et de la pression totale qui est leur somme ont été en outre déterminées théoriquement :

1° Par application de la formule de Linebarger-Zawidzki (Chap. VI, § 7). Ce sont les valeurs ainsi calculées que je désigne dans les Tableaux par les lettres ϖ_1, ϖ_2 et $\varpi = \varpi_1 + \varpi_2$;

2° Par application de la formule de Margules (Chap. VI, § 5). Les valeurs ainsi déterminées sont désignées par les lettres f_1, f_2 et $f = f_1 + f_2$. Les valeurs correspondantes des coefficients c_1 et d_1 sont indiquées en tête de chaque Tableau. Ces coefficients ont été déterminés dans chaque cas pour que les écarts entre les nombres mesurés et les valeurs calculées soient aussi faibles que possible;

3° Par la construction graphique (Chap. VI, § 6). Les courbes des pressions partielles ont été déterminées graphiquement séparément. Les valeurs des pressions partielles relevées sur ces courbes sont désignées dans les Tableaux par les lettres φ_1 et φ_2; $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$.

L'exactitude de la *loi de Duhem-Margules* ou celle

---

[1] Toutes les pressions sont évaluées en centimètres de mercure à zéro degré.

du *théorème des corps solides en excès* exige la concordance des valeurs théoriques φ_1, φ_2 et φ avec les valeurs expérimentales P_1, P_2 et P.

La formule de Margules qui n'est qu'une intégration approchée de la loi de Duhem-Margules pourrait donner des valeurs inexactes sans que pour cela les lois à vérifier soient elles-mêmes inexactes. On verra d'ailleurs que cette formule est presque toujours suffisante et que les f, f_1, f_2 coïncident souvent avec les φ, φ_1, φ_2.

Quant à la formule de Linebarger-Zawidzki, on ne doit la considérer, en dehors des solutions diluées pour lesquelles nous l'avons démontrée, que comme une simplification grossière qu'on ne devra pas s'étonner de trouver insuffisante.

Je dois préciser avec soin ce que je désigne dans les Tableaux par x :

x désigne la fraction de molécule du second liquide (sulfure de carbone) contenu dans une molécule-gramme du mélange *des deux liquides*.

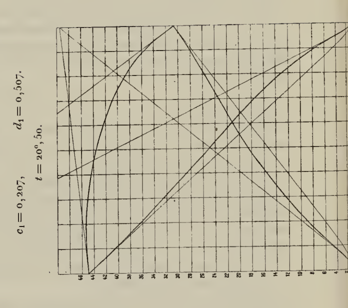
Par exemple, pour le deuxième Tableau, $x = 0,105$ veut dire que le mélange correspondant contenait $\frac{105}{1000}$ de molécule-gramme de sulfure de carbone pour une molécule-gramme du mélange éther-sulfure de carbone ou, si l'on préfère, 105^{mol} de sulfure de carbone pour 1000^{mol} du mélange éther-sulfure de carbone. Ce mélange était, en outre, saturé d'acide picrique.

Les courbes correspondent aux pressions totales P et aux pressions partielles φ_1, φ_2 déterminées graphiquement. On a mené en outre les tangentes aux extrémités construites comme il a été indiqué Chapitre VI, § 7 et 8.

Mélanges d'éther et de sulfure de carbone (1).

$c_1 = 0,207$, $d_1 = 0,507$.

$t = 20°,50$.



x.	ϖ_1.	f_1.	φ_1.	P_1.	ϖ_2.	f_2.	φ_2.	P_2.	ϖ.	F.	φ.	P.
0	44,92	44,92	44,92	44,92	0	0	0	0	44,92	44,92	44,92	44,92
0,100	40,42	40,55	45,50	»	3,08	4,68	4,68	»	43,50	45,23	45,23	45,25
0,190	36,32	36,80	36,80	»	6,60	8,53	8,53	»	42,92	45,33	45,33	45,28
0,312	30,90	32,12	32,12	»	9,60	12,88	12,88	»	40,50	45,00	45,00	44,93
0,317	30,60	31,88	31,88	31,70	9,76	13,05	13,05	13,20	»	»	»	»
0,412	26,40	28,25	28,25	»	12,70	16,00	16,00	»	39,1.	44,25	44,25	44,30
0,509	22,00	24,85	24,65	24,58	15,70	18,67	18,78	18,90	»	»	»	»
0,513	21,86	24,72	24,50	»	15,80	18,78	18,90	»	37,66	43,50	43,40	43,41
0,610	17,50	21,20	20,95	»	18,78	21,08	21,25	»	36,28	42,28	42,20	42,19
0,710	13,00	17,50	17,09	»	21,80	23,42	23,53	»	34,80	40,92	40,62	40,70
0,8085	8,60	12,85	12,60	12,38	24,85	25,72	25,82	26,10	»	»	»	»
0,811	8,50	12,70	12,50	»	24,95	25,80	25,90	»	33,45	38,50	38,40	38,42
0,924	3,40	5,95	5,90	»	28,38	28,55	28,60	»	31,78	34,50	34,50	34,66
1	0	0	0	0	30,71	30,71	30,71	30,71	30,71	30,71	30,71	30,71

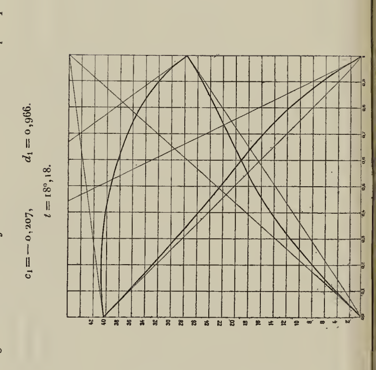
(1) L'éther qui nous a servi a été distillé deux fois sur le sodium. Le sulfure de carbone était du sulfure de carbone chimiquement pur du commerce que nous avons soigneusement redistillé dans le vide.

Les nombres que nous obtenons pour l'éther pur et le sulfure de carbone pur se confondent pratiquement avec ceux que l'on peut déduire par intrapolation des mesures de Regnault.

Mélanges d'éther et de sulfure de carbone saturés d'acide picrique.

$c_1 = -0,207$, $d_1 = 0,966$.

$t = 18°,18$.

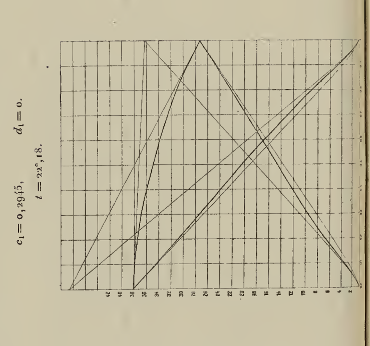


x.	ϖ_1.	f_1.	φ_1.	P_1.	ϖ_2.	f_2.	φ_2.	P_2.	ϖ.	F.	φ.	P.
0	40,40	40,40	40,40	40,40	0	0	0	0	40,40	40,40	40,40	40,40
0,105...........	36,11	36,10	36,30	»	2,88	3,85	4,38	»	38,99	39,95	40,68	40,75
0,206...........	32,08	32,09	32,68	»	5,63	7,60	8,02	»	37,71	39,69	40,70	40,76
0,3075..........	27,98	28,20	29,00	29,10	8,35	11,20	11,58	11,55	»	»	»	»
0,310...........	27,86	28,15	28,90	»	8,50	11,30	11,68	»	36,36	39,45	40,58	40,49
0,408...........	23,90	24,60	25,50	»	11,25	14,20	14,62	»	35,15	38,86	40,12	40,17
0,515...........	19,60	21,15	21,88	21,77	14,20	17,02	17,32	17,48	»	»	»	»
0,516...........	19,57	21,12	21,88	»	14,22	17,05	17,32	»	33,79	38,17	39,20	39,22
0,608...........	15,82	18,30	18,82	»	16,77	19,17	19,26	»	32,59	37,47	38,08	38,14
0,707...........	11,90	15,15	15,48	»	19,48	21,22	21,22	»	31,38	36,37	36,70	36,74
0,809...........	7,72	11,35	11,25	»	23,38	23,25	23,38	»	30,10	34,60	34,63	34,67
0,810...........	7,70	11,35	11,22	10,85	22,40	23,25	23,38	23,80	»	»	»	»
0,908...........	3,82	6,65	6,30	»	25,10	25,35	25,40	»	28,92	32,00	31,70	31,88
1...............	0	0	0	0	27,68	27,68	27,68	27,68	27,68	27,68	27,68	27,68

Mélanges d'éther et de sulfure de carbone saturés de naphtaline.

$c_1 = 0,2945, \qquad d_1 = 0.$

$t = 22^\circ,18.$

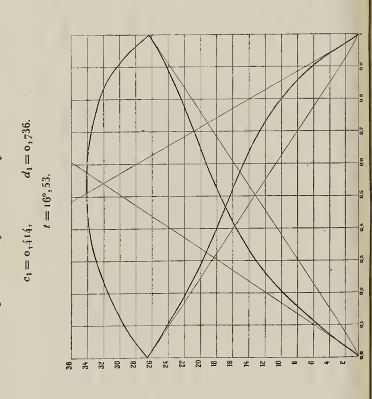


x.	ϖ_1.	f_1.	φ_1.	P_1.	ϖ_2.	f_2.	φ_2.	P_2.	ϖ.	F.	φ.	P.
0	38,14	38,14	38,14	38,14	0	0	0	0	38,14	38,14	38,14	38,14
0,105	34,15	34,30	34,30	»	2,90	3,60	3,60	»	37,05	37,90	37,90	37,87
0,206	30,30	30,70	30,65	»	5,62	6,80	6,80	»	35,92	37,50	37,45	37,35
0,309	26,38	27,05	27,02	»	8,45	9,75	9,75	»	34,83	36,80	36,77	36,75
0,3215	25,90	26,65	26,65	26,32	8,80	10,10	10,10	10,37	»	»	»	»
0,4085	26,60	23,70	23,58	»	11,20	12,40	12,35	»	33,80	36,10	35,93	35,77
0,505	18,90	20,40	20,24	»	13,80	14,85	14,72	»	32,70	35,25	34,96	34,87
0,512	18,60	20,10	19,97	19,96	14,00	15,00	14,90	14,87	»	»	»	»
0,608	14,95	17,30	16,38	»	16,60	16,60	17,30	»	31,55	33,90	33,68	33,63
0,707	11,23	13,10	12,65	»	19,25	19,80	19,75	»	30,48	32,90	32,40	32,58
0,714	10,90	12,80	12,38	12,44	19,50	9,95	19,95	19,92	»	»	»	»
0,809	7,30	8,90	8,60	»	22,10	22,35	22,38	»	29,40	31,25	30,98	30,94
0,9065	3,60	4,55	4,30	»	24,73	24,80	24,80	»	28,33	29,35	29,10	29,17
1	0	0	0	0	27,27	27,27	27,27	27,27	27,27	27,27	27,27	27,27

Mélanges de méthylal et de sulfure de carbone.

$c_1 = 0,414, \qquad d_1 = 0,736.$

$t = 16^{\circ},53.$

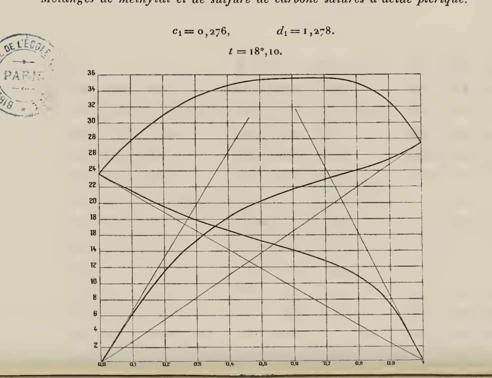


x.	ϖ_1.	f_1.	φ_1.	P_1.	ϖ_2.	f_2.	φ_2.	P_2.	ϖ.	F.	φ.	P.
0	26,55	26,55	26,55	26,55	0	0	0	0	26,55	26,55	26,55	26,55
0,102	23,83	23,90	24,02	»	2,70	5,40	5,45	»	26,53	29,30	29,47	29,53
0,200	21,23	21,70	21,79	»	5,28	9,63	9,75	»	26,51	31,33	31,54	31,25
0,225	20,57	21,20	21,25	21,05	5,94	10,55	10,68	10,73	»	»	»	»
0,300	18,59	19,72	19,79	»	7,90	13,00	13,10	»	26,49	32,72	32,89	32,92
0,395	16,06	18,00	18,10	»	10,40	15,40	15,42	»	26,46	33,40	33,52	33,74
0,480	13,80	16,55	16,67	16,80	12,63	17,15	17,18	17,30	»	»	»	»
0,495	13,40	16,30	16,43	»	13,01	17,40	17,43	»	26,41	33,70	33,86	34,13
0,595	10,73	14,55	14,78	»	15,65	19,15	19,18	»	26,38	33,70	33,96	34,06
0,692	8,19	12,70	12,86	»	18,20	20,60	20,65	»	26,39	33,30	33,51	33,59
0,795	5,43	10,25	10,18	10,10	20,90	22,20	22,32	22,50	26,23	32,45	32,50	32,60
0,896	2,78	6,70	6,43	»	23,55	23,95	24,05	»	26,23	30,65	30,48	30,54
1	0	0	0	0	26,31	26,31	26,31	26,31	26,31	26,31	26,31	26,31

Mélanges de méthylal et de sulfure de carbone saturés d'acide picrique.

$c_1 = 0,276$, $d_1 = 1,278$.

$t = 18°,10$.

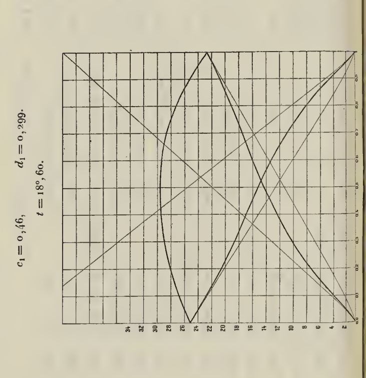


x.	ϖ_1.	f_1.	φ_1.	P_1.	ϖ_2.	f_2.	φ_2.	P_2.	ϖ.	F.	φ.	P.
0	23,63	23,63	23,63	23,63	0	0	0	0	23,63	23,63	23,63	23,63
0,102	21,28	21,25	21,46	»	2,80	6,7	6,43	»	27,95	27,95	27,89	27,89
0,200	18,90	19,30	19,58	»	5,55	11,81	11,45	»	24,45	31,11	31,03	30,92
0,208	18,72	19,10	19,40	19,00	5,80	12,15	11,85	12,15	»	»	»	»
0,300	16,58	17,62	15,35	»	8,30	15,62	17,90	»	24,88	33,24	33,25	33,20
0,395	14,30	16,20	16,60	»	10,90	18,32	18,10	»	25,20	34,52	34,70	34,53
0,495	11,98	15,02	15,36	»	13,62	20,25	20,10	»	25,60	35,27	35,46	35,34
0,497	11,92	15,00	15,34	15,25	13,69	20,30	20,15	20,05	»	»	»	»
0,595	9,62	13,83	14,14	»	16,35	21,60	21,60	»	25,97	35,43	35,74	35,49
0,692	7,30	12,75	12,85	»	19,05	22,60	22,86	»	26,35	35,35	35,75	35,55
0,793	4,90	11,08	10,98	10,85	21,78	23,75	23,98	24,2	»	»	»	»
0,795	4,87	11,00	10,95	»	21,85	23,72	24,00	»	26,72	34,72	34,95	35,05
0,896	2,50	7,75	7,32	»	24,60	25,12	25,39	»	27,10	32,87	32,71	32,82
1	0	0	0	0	27,45	27,45	27,45	27,45	27,45	27,45	27,45	27,45

Mélanges de méthylal et de sulfure de carbone saturés de naphtaline.

$c_1 = 0,46, \qquad d_1 = 0,299.$

$t = 18°,60.$

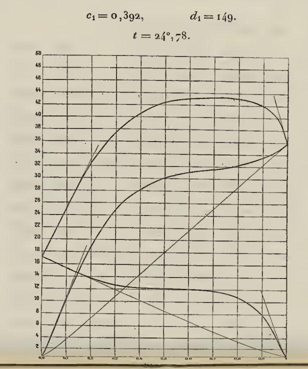


x.	ϖ_1.	f_1.	φ_1.	P_1.	ϖ_2.	f_2.	φ_2.	P_2.	ϖ.	F.	φ.	P.
0	25,19	25,19	25,19	25,19	0	0	0	0	25,19	25,19	25,19	25,19
0,102	22,60	22,70	22,72	»	2,37	3,95	4,07	»	24,97	26,63	26,79	26,84
0,200	20,17	20,61	20,55	»	4,57	7,06	7,37	»	24,74	27,67	27,92	28,04
0,212	19,90	20,40	20,31	20,52	4,83	7,40	7,71	7,60	»	»	»	»
0,300	17,65	18,58	18,69	»	6,85	9,62	10,14	»	24,50	28,20	28,83	28,89
0,395	15,28	16,70	17,04	»	9,00	11,70	12,22	»	24,28	28,40	29,26	29,40
0,495	12,76	14,90	15,28	»	11,28	13,70	14,24	»	24,04	28,60	29,52	29,56
0,498	12,69	14,85	15,22	15,50	11,33	13,70	14,29	14,00	»	»	»	»
0,595	10,24	12,90	13,39	»	13,52	15,40	15,89	»	23,76	28,30	29,28	29,38
0,692	7,80	10,80	11,10	»	15,75	16,95	17,34	»	23,55	27,75	28,44	28,71
0,794	5,20	8,00	8,28	7,78	18,03	18,70	18,96	19,60	»	»	»	»
0,795	5,18	8,00	8,23	»	18,07	18,70	18,98	»	23,25	26,70	27,21	27,37
0,896	2,67	4,80	4,68	»	20,30	20,50	20,67	»	22,97	25,30	25,35	25,40
1	0	0	0	0	22,66	22,66	22,66	22,66	22,66	22,66	22,66	22,66

Mélanges d'acétone et de sulfure de carbone.

$c_1 = 0,392, \qquad d_1 = 149.$

$t = 24°,78.$

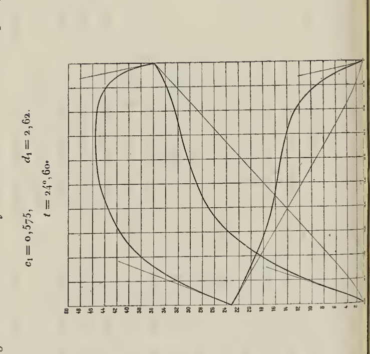


x.	ϖ_1.	f_1.	φ_1.	P_1.	ϖ_2.	f_2.	φ_2.	P_2.	ϖ.	F.	φ.	P.
0	23,16	23,16	23,16	23,16	0	0	0	0	23,16	23,16	23,16	23,16
0,100	20,81	20,98	21,16	»	3,61	10,80	10,80	»	24,42	31,78	31,96	32,08
0,186	18,85	19,40	19,58	19,70	6,70	17,15	17,45	17,60	»	»	»	»
0,201	18,50	19,10	19,29	»	7,23	18,15	18,40	»	25,73	37,25	37,69	38,02
0,282	16,62	17,70	17,95	»	10,15	22,70	22,85	»	26,77	40,40	40,80	40,92
0,301	16,20	17,48	17,68	17,80	10,80	23,80	23,70	23,60	»	»	»	»
0,308	16,01	17,38	17,58	17,55	11,05	24,05	24,00	24,00	»	»	»	»
0,312	15,92	17,32	17,52	17,45	11,22	24,20	24,18	24,20	»	»	»	»
0,402	13,83	16,25	16,52	»	14,45	27,22	27,00	»	28,28	43,47	43,52	43,31
0,501	11,55	15,42	15,75	15,90	18,00	28,92	28,91	28,90	»	»	»	»
0,502	11,51	15,40	15,73	»	18,02	28,95	28,93	»	29,53	44,35	44,66	44,87
0,602	8,60	14,72	15,04	»	21,60	30,02	30,34	»	30,20	44,74	45,38	45,27
0,697	7,00	14,12	14,20	»	25,00	30,68	31,44	»	32,00	44,80	45,64	45,50
0,802	4,55	12,90	12,67	12,52	28,76	31,60	32,50	32,75	»	»	»	»
0,898	2,32	9,50	9,27	»	32,18	33,10	33,70	»	34,50	42,60	42,97	43,97
1	0	0	0	0	35,85	35,85	35,85	35,85	35,85	35,85	35,85	35,85

Mélanges d'acétone et de sulfure de carbone saturés d'acide picrique.

$c_1 = 0,575, \qquad d_1 = 2,62.$

$t = 24°,60.$



x.	ϖ_1.	f_1.	φ_1.	P_1.	ϖ_2.	f_2.	φ_2.	P_2.	ϖ.	F.	φ.	P.
0	17,05	17,05	17,05	17,05	0	0	0	0	17,05	17,05	17,05	17,05
0,100	15,35	15,42	15,38	»	3,60	11,82	10,06	»	18,95	27,24	25,44	24,99
0,201	13,61	14,10	13,72	»	7,22	20,20	18,80	»	20,83	34,30	32,52	32,56
0,282	12,23	13,20	12,80	»	10,10	24,60	23,91	»	22,33	37,80	36,71	36,77
0,312	11,72	12,95	12,58	12,45	11,20	25,90	25,35	25,45	»	»	»	»
0,402	10,19	12,32	12,24	»	14,40	28,55	28,19	»	24,59	40,87	40,43	40,63
0,501	8,50	11,80	12,13	12,27	17,93	29,90	30,08	30,10	»	»	»	»
0,502	8,49	11,78	12,12	»	17,98	29,95	30,09	»	26,47	41,73	42,21	42,49
0,602	6,79	11,45	12,08	»	21,57	30,55	31,06	»	28,36	42,00	43,14	42,79
0,697	5,16	11,15	11,80	»	24,98	31,00	31,51	»	30,14	42,15	43,31	43,16
0,802	3,39	10,48	10,76	10,80	28,73	31,75	32,25	32,25	32,12	42,25	43,01	43,12
0,898	1,71	8,00	8,07	»	32,18	33,10	33,47	»	33,89	41,10	41,54	42,07
1	0	0	0	0	35,80	35,80	35,80	35,80	35,80	35,80	35,80	35,80

Discussion des résultats. — L'inspection des Tableaux montre que les valeurs φ_1, φ_2 et φ déterminées graphiquement s'accordent bien avec les valeurs expérimentales P_1, P_2 et P. Les écarts moyens sont de l'ordre du centième.

On ne pouvait guère espérer dépasser cette approximation. N'oublions pas, en effet, que la loi à vérifier suppose que les vapeurs obéissent à la loi d'Avogadro. Or cette loi n'est elle-même qu'une loi approchée.

Il faut songer aussi aux difficultés expérimentales déjà signalées Chapitre VII. La composition de la phase vapeur *pendant la distillation* n'est plus exactement la composition correspondant à l'équilibre *statique* avec la solution. En distillant très lentement et en agitant constamment le liquide, on diminue cette cause d'erreur, mais sans être jamais sûr de l'éviter complètement.

Je ferai remarquer enfin que j'ai choisi à dessein pour saturer mes mélanges des corps solides *très solubles* et que la vérification du théorème des corps solides en excès, bien qu'approchée, n'en est pas moins, dans ces conditions, tout à fait concluante.

La naphtaline, par exemple, se dissout en doses massives. Elle a de plus une pression de vapeur sensible, de telle sorte que les distillats contiennent nécessairement un peu de naphtaline. Malgré cette cause d'erreur, les résultats calculés et expérimentaux s'accordent beaucoup mieux qu'on n'aurait pu l'espérer.

J'ai essayé de faire des mesures avec le camphre. On trouvera plus loin les nombres donnant les pressions totales des mélanges d'éther et de sulfure de carbone saturés de camphre. La détermination des pressions partielles des deux vapeurs n'a pas été possible. Les distillats étaient à ce point chargés de camphre qu'une goutte laissait, par évaporation sur une plaque de verre, un dépôt solide très visible.

L'inspection des Tableaux montre, en outre, que les valeurs f_1, f_2 et f calculées par la formule de Margules s'accordent aussi assez bien avec les valeurs mesurées. L'accord est cependant en général moins bon que pour les valeurs déterminées graphiquement. Pour les mélanges d'acétone et de sulfure de carbone les écarts s'accentuent et l'on peut dire que, pour ces mélanges, la formule de Margules est insuffisante.

Les valeurs ϖ_1, ϖ_2 et ϖ calculées par la formule de Linebarger-Zawidzki sont toujours mauvaises. Les écarts dépassent parfois 50 pour 100. On ne peut considérer cette formule, tout au moins dans le cas des mélanges que nous avons étudiés, que comme une grossière extrapolation.

INFLUENCE DE LA PRÉSENCE D'UN SOLIDE DISSOUS A SATURATION SUR LA FORME DE LA COURBE DE PRESSION TOTALE. — Voici maintenant un fait inattendu : Si l'on compare dans les différents Tableaux les valeurs ϖ_1, ϖ_2 et ϖ calculées par application de la loi de Linebarger-Zawidzki avec les valeurs expérimentales P_1, P_2 et P, on constate que les écarts sont *moins grands* dans le cas où l'on opère en présence d'un corps solide très soluble.

Par exemple, dans le cas des mélanges d'éther et de sulfure de carbone, les écarts atteignent 30 pour 100, tandis qu'ils ne dépassent guère 10 pour 100 pour les mêmes mélanges saturés de naphtaline.

On peut donner de ce fait une autre interprétation qui est la suivante :

Remarquons que la loi de Linebarger-Zawidzki serait rigoureusement exacte si la courbe de pression de vapeur était rectiligne, car alors (on le voit immédiatement par la construction graphique) les courbes de pressions partielles seraient aussi rectilignes et coïncideraient avec les droites CA′ et AC′ (p. 58). On peut dire alors que la *courbe de pression totale tend à devenir rectiligne*

lorsqu'on opère en présence d'un solide dissous à saturation. Il en résulte une conséquence inespérée au point de vue du *théorème des corps solides en excès*. C'est que la loi de Duhem-Margules non seulement s'applique encore en présence d'un corps solide dissous à saturation, comme le veut le théorème en question, mais encore, si l'on peut dire, s'applique mieux que pour des mélanges de liquides purs, puisque cette loi tend alors à prendre sa forme la plus simple qui est la loi de Linebarger-Zawidzki.

Peut-être peut-on dire que la loi de Linebarger-Zawidzki est la loi limite vers laquelle on tendrait en opérant en présence d'un grand nombre de corps non volatils très solubles.

Ainsi, la présence d'un solide dissous à saturation, loin d'apporter une complication, simplifie, au contraire, les lois des mélanges. C'est pour vérifier ce fait curieux qu'après avoir vérifié le *théorème des corps solides en excès*, j'ai étudié encore expérimentalement un certain nombre de mélanges, en particulier ceux d'éther et de chloroforme, au point de vue de la forme de la courbe de pression totale.

Les Tableaux suivants contiennent les résultats obtenus.

On remarquera que, pour les mélanges d'éther et de chloroforme, la courbe de pression totale est non plus convexe comme pour les mélanges précédents, mais concave. Le fait a déjà été signalé par différents auteurs.

La présence d'un solide dissous à saturation laisse à la courbe sa forme concave.

Il résulte d'ailleurs de l'ensemble de mes mesures que, d'une façon générale, la présence d'un solide dissous à saturation, si elle tend à rectifier la courbe, respecte cependant le sens de sa courbure.

Dans les Tableaux suivants les notations employées sont les mêmes que pour les Tableaux précédents.

Pour les mélanges contenant du chloroforme, x désigne

la fraction de molécule de chloroforme contenue dans une molécule-gramme du mélange éther-chloroforme ; abstraction faite du solide dissous.

Mélanges d'éther et de sulfure de carbone saturés de camphre ($t = 20°,30$).

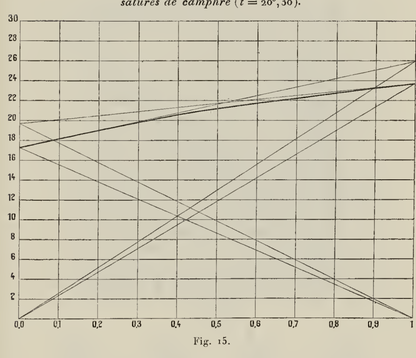


Fig. 15.

x.	ω_1.	ω_2.	ω.	P.
0	17,25	0	17,25	17,25
0,105	15,44	2,48	17,92	18,13
0,206	13,70	4,82	18,52	18,98
0,310	11,92	7,30	19,22	19,85
0,408	10,23	9,63	19,86	20,35
0,505	8,55	11,92	20,47	21,23
0,608	6,75	14,36	21,11	21,73
0,707	5,03	16,70	21,73	22,22
0,809	3,27	19,13	22,40	22,78
0,907	1,60	21,43	23,03	23,30
1	0	23,68	23,68	23,68

Mélanges d'acétone et de sulfure de carbone saturés d'acétanilide ($t = 24°,80$).

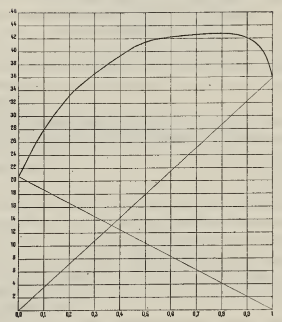


Fig. 16.

x.	P.	x.	P.
0	20,76	0,602	42,19
0,100	27,98	0,697	42,54
0,201	33,15	0,802	42,76
0,282	36,10	0,898	42,12
0,402	39,09	1	35,81
0,502	41,54		

MÉLANGES D'ÉTHER ET DE CHLOROFORME.

Mélanges purs ($t = 13°,60$).

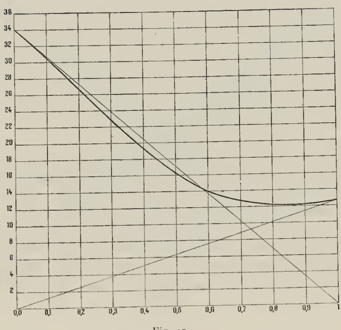


Fig. 17.

x.	P.	x.	P.
0.............	34,14	0,604.........	13,92
0,130.........	29,37	0,702.........	12,75
0,204.........	26,57	0,803.........	12,20
0,305.........	22,62	0,904.........	12,21
0,403.........	19,22	1.............	12,62
0,509.........	16,03		

Mélanges saturés d'acide picrique ($t = 12°,75$).

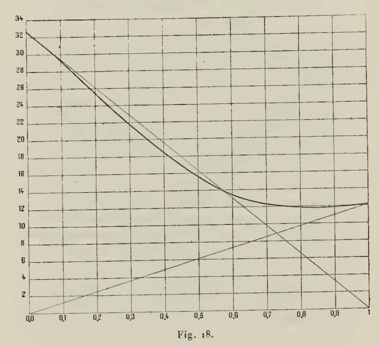


Fig. 18.

x.	P.	x.	P.
0.............	32,65	0,604.........	13,32
0,130.........	28,11	0,702.........	12,23
0,204.........	25,32	0,803.........	12,05
0,305.........	21,63	0,904.........	11,87
0,403.........	18,31	1.............	12,13
0,509.........	15,36		

Mélanges saturés d'acétanilide ($t = 12°,20$).

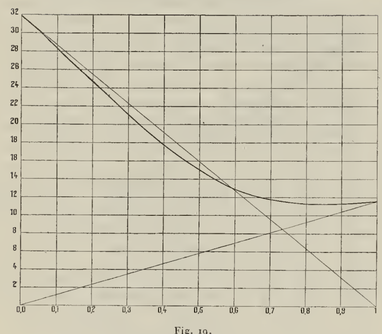


Fig. 19.

x.	P.	x.	P.
0.............	31,85	0,604.........	12,79
0,130.........	27,26	0,702.........	11,75
0,204.........	24,58	0,803.........	11,29
0,305.........	20,90	0,904.........	11,28
0,403.........	17,63	1.............	11,55
0,509.........	14,83		

Mélanges saturés de naphtaline ($t = 12^\circ,35$).

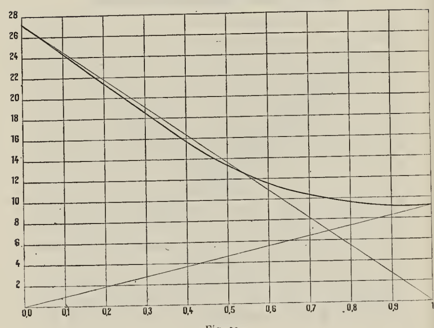


Fig. 20.

x.	P.	x.	P.
0.............	27,24	0,604.........	11,43
0,130.........	23,48	0,702.........	10,36
0,204.........	21,23	0,803.........	9,67
0,305.........	18,40	0,904.........	9,15
0,403.........	15,58	1.............	9,19
0,509.........	13,12		

On voit que, dans le cas des mélanges d'éther et de sulfure de carbone saturés de camphre, les écarts entre la pression totale mesurée et la pression totale calculée par la formule de Linebarger-Zawidzki n'atteignent pas 4 pour 100. La courbe de pression totale est presque rectiligne.

Pour les mélanges d'éther et de chloroforme, la tendance à la rectification, quoique moins marquée, apparaît cependant à la simple inspection des courbes.

Pour mettre le fait mieux en évidence par des mesures j'ai déterminé, pour les quatorze mélanges étudiés, l'écart maximum E, évalué en centimètres de mercure, entre la pression totale mesurée et la pression totale calculée par la loi de Linebarger-Zawidzki.

Les valeurs obtenues sont réunies dans le Tableau ci-dessous. x désigne l'abscisse correspondant à l'écart maximum, t est la température en degrés centigrades.

	t.	x.	E.
Éther-sulfure de carbone............	20,50	0,62	6,0
» saturés d'acide picrique.	18,18	0,59	5,6
» saturés de naphtaline...	22,18	0,52	2,3
» saturés de camphre.....	20,30	0,40	0,8
Méthylal-CS^2......................	16,53	0,55	7,8
» saturés d'acide picrique.	18,10	0,51	9,85
» saturés de naphtaline...	18,60	0,55	5,72
Acétones-CS^2......................	24,78	0,47	15,35
» saturés d'acide picrique.	24,60	0,45	16,20
» saturés d'acétanilide....	24,80	0,50	13,25
Éther-chloroforme..................	13,60	0,55	7,35
» saturés d'acide picrique.	12,75	0,55	7,0
» saturés d'acétanilide....	12,20	0,57	6,9
» saturés de naphtaline...	12,35	0,55	4,95

Pour les corps très solubles, tels que la naphtaline ou le camphre, l'effet est extrêmement marqué, E diminue considérablement. Pour l'acide picrique l'effet est incertain. Il est dans le sens prévu pour les mélanges d'éther et de sulfure de carbone et d'éther et de chloroforme, en sens inverse pour les mélanges méthylal-sulfure de carbone et acétone-sulfure de carbone. Mais l'acide picrique est un corps relativement peu soluble. En solution saturée, les abaissements de tension de vapeur sont de l'ordre du millimètre de mercure. Ils sont beaucoup plus consi-

dérables pour la naphtaline ou le camphre comme on le verra dans le Tableau ci-dessous. Il n'y a donc pas lieu de s'étonner que l'effet soit petit pour l'acide picrique. Il est probablement toujours dans le sens voulu, mais se trouve masqué par l'effet des différences de températures.

Pression de vapeur des solutions saturées. — De l'ensemble des mesures précédentes on peut déduire incidemment les abaissements de la pression de vapeur produits par la dissolution, jusqu'à saturation, de corps solides. On trouvera dans le Tableau suivant quelques-uns de ces abaissements choisis parmi les plus considérables. On remarquera particulièrement ceux produits par la naphtaline et surtout le camphre.

P désigne la pression de vapeur du liquide pur; A l'abaissement en centimètres de mercure.

	t.	P.	Saturé de	A.
Éther..................	20	44,2	Naphtaline	9,1
Éther..................	20,30	44,6	Camphre	27,5
Sulfure de carbone.......	20	30	Naphtaline	5,6
Sulfure de carbone.......	20,30	30,2	Camphre	6,8
Acétone................	24,60	22,9	Acide picrique	5,8
Acétone................	24,80	23,2	Acétanilide	1,9

RÉSUMÉ DES PRINCIPAUX RÉSULTATS CONTENUS DANS LE PRÉSENT TRAVAIL.

On a le droit de faire intervenir les parois semi-perméables dans les raisonnements, même si elles sont pratiquement irréalisables. Ce sont des schémas permettant de concrétiser certaines grandeurs qu'introduisent dans les calculs les considérations énergétiques.

On peut même, par une généralisation plus hardie, ima-

giner des parois imperméables à l'entropie, perméables à la matière.

Cette conception conduit à une interprétation concrète des potentiels thermodynamiques qui a l'avantage de rendre intuitives les propriétés de ces potentiels. Elle permet, en particulier, de démontrer très simplement que le travail nécessaire pour refroidir un corps jusqu'au zéro absolu est égal à la différence des valeurs du potentiel thermodynamique du corps à la température ordinaire et au zéro absolu.

En somme, au point de vue énergétique, on peut considérer l'entropie comme un constituant indépendant pour lequel on peut imaginer des parois semi-perméables, et qui est susceptible d'exercer une pression osmotique. C'est cette pression osmotique qui mesure le potentiel thermodynamique.

Le théorème qui fait l'objet du Chapitre II permet d'appliquer rapidement les principes de la thermodynamique aux mélanges. Grâce à ce théorème on peut, sans aucun calcul intermédiaire, faire correspondre à un système thermodynamique donné un système d'équations présentant le maximum de simplicité où chaque phase est représentée par une équation et où chaque composant est représenté par un seul terme dans chaque équation.

La règle des phases résulte immédiatement de la considération de ces équations. Les points singuliers où cette règle est en défaut apparaissent alors très nettement.

Notre théorème permet de retrouver d'une manière toujours simple et rapide les principaux résultats de la thermodynamique des mélanges. (Équation de Clapeyron, loi d'action de masses, loi du déplacement de l'équilibre chimique par variation de température, loi de Duhem-Margules, loi de Raoult, loi de Van't Hoff, etc.)

Souvent les démonstrations sont plus générales. Ainsi pour l'équation de Clapeyron on arrive à une équation de

Clapeyron généralisée qui contient plusieurs autres formules considérées jusqu'ici comme distinctes et qui suggère une explication du phénomène de la condensation rétrograde. La démonstration du fait qu'un gaz monoatomique est nécessairement un gaz inerte résulte aussi immédiatement de cette façon nouvelle de considérer les choses.

Souvent aussi les démonstrations sont plus précises et mettent mieux en évidence les hypothèses nécessaires pour arriver au résultat. Il en est ainsi, en particulier, pour la loi de Raoult et la loi de Van't Hoff.

La loi de Raoult ou loi de l'abaissement de la pression de vapeur du solvant rentre dans la loi de Duhem-Margules dont elle n'est qu'un cas particulier correspondant aux solutions très étendues. Aux solutions très concentrées correspond une autre loi limite, la loi de l'élévation de la pression de vapeur du corps dissous, qui fait pendant à la loi de Raoult.

Ces deux lois, comme la loi de Duhem-Margules elle-même, supposent la normalité des densités de vapeur des deux corps mélangés. Lorsque les corps sont anormaux il faut faire intervenir dans les équations non plus la masse moléculaire chimique, mais la masse moléculaire apparente déduite de la densité de vapeur.

On est ainsi conduit à une théorie nouvelle, purement énergétique, de la dissociation dans les solutions. Cette théorie promet d'être fertile en résultats; elle nous a déjà conduit à d'importantes conséquences que vérifient les expériences.

Un fait encore entièrement nouveau auquel nous a conduit notre méthode de calcul est le théorème des corps solides en excès. D'après ce théorème l'équation de Duhem-Margules et, par suite, la loi de Raoult et la loi de l'élévation de la pression de vapeur du corps dissous qui n'en sont que des cas particuliers, s'appliquent encore en

présence d'un ou de plusieurs corps solides non volatils dissous à saturation.

Dans la partie expérimentale de ce travail on a étudié systématiquement les divers procédés permettant de mesurer la pression de vapeur d'un mélange et d'analyser la vapeur mixte. On s'est décidé, après de longs essais, à effectuer séparément les deux opérations dans deux appareils distincts. Le premier de ces appareils, qui est un tensimètre à onze tubes, permet d'obtenir pour ainsi dire d'un seul coup et avec une bonne précision la courbe de pression de vapeur totale d'un mélange de liquides volatils.

L'étude de huit mélanges binaires et ternaires nous a permis de vérifier soigneusement le théorème des corps solides en excès.

Cette étude, complétée par l'étude plus succincte de six autres mélanges, nous a conduit, en outre, à ce résultat inattendu que la présence d'un corps dissous à saturation tend à rectifier la courbe de pression totale.

LISTE EXPLICATIVE DES PRINCIPALES NOTATIONS.

Les indices $_1$, $_2$, $_3$, ... correspondent aux divers composants. Les signes $'$, $''$, $'''$, ... correspondent aux divers états physiques ou moléculaires.

L'absence de signe correspond, en général, à l'état gazeux, le signe $'$ à l'état liquide et le signe $''$ à l'état solide.

P : pression totale.

P_1, P_2, P_3, ...; P'_1, P'_2, P'_3, ...; P''_1, P''_2, P''_3, ... : pressions gazeuses, liquides et solides des divers composants. (Pour la signification de ces expressions abrégées, *voir* Chapitre III, p. 26.)

V_1, V_2, V_3, ...; V'_1, V'_2, V'_3, ...; V''_1, V''_2, V''_3, ... : volumes spécifiques à l'état gazeux, liquide ou solide des divers composants

purs, à la température du système et sous les pressions précédentes.

M_1, M_2, M_3, ...; M'_1, M'_2, M'_3, ...; M''_1, M''_2, M''_3, ... : masses des divers composants contenus dans l'unité de volume des phases gazeuse, liquide et solide.

μ_1, μ_2, μ_3, ... : masses moléculaires des divers composants.

S : entropie.

T : température absolue.

φ, φ_1, φ_2 : pression de vapeur totale et pressions de vapeur partielles des composants déterminées graphiquement par la méthode indiquée Chapitre VI, § 6. $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$.

f, f_1, f_2 : pression de vapeur totale et pressions de vapeur partielles des composants calculées par la formule de Margules (Chap. VI, § 5). $f = f_1 + f_2$.

ϖ, ϖ_1, ϖ_2 : pression de vapeur totale et pressions de vapeur partielles des composants calculées par la formule de Linebarger-Zawidzki (Chap. VI, § 7). $\varpi = \varpi_1 + \omega_2$.

x : *Voir* Chapitre IX, p. 91.

Vu et approuvé :

Paris, le 13 mars 1916.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Paul APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 13 mars 1916.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
L. LIARD.

TABLE DES MATIÈRES.

PARTIE THÉORIQUE.

Chapitre I.

Chapitre II.

Chapitre III.

Chapitre IV.

Chapitre V.

CHAPITRE VI.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

CHAPITRE VII.

CHAPITRE VIII.

CHAPITRE IX.





SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Les chaleurs spécifiques aux basses températures.

Vu et approuvé :
Paris, le 13 mars 1916.
LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :
Paris, le 13 mars 1916.
LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.



56767 Paris. — Imp. GAUTHIER-VILLARS et Cie, quai des Grands-Augustins, 55.



